ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

58. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

ACHTUNDFÜNFZIGSTER BAND

Mit 235 Textfiguren

(Abgeschlossen Oktober—Dezember 1929)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1929

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH., 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 14. Oktober 1929.

Seite

Peter Pringsheim und **M. Yost,** Über den Ramaneffekt einiger wässeriger Lösungen. (Eingegangen am 16. August 1929) 1

E. Lax und **M. Pirani,** Die Bestimmung der Geschwindigkeit der Gasströmung in gasgefüllten Glühlampen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. August 1929) 7

W. G. Burgers, Über die Unterschiede in Raumgitterstörung und Textur zwischen Rand- und Kernzonen von gezogenem Wolfram-Ein- und -Vielkristalldraht. Mit 21 Abbildungen. (Eingegangen am 30. August 1929) 11

Klaus Schocken, Über die Schwächungskoeffizienten einiger Gase für kurzwellige Röntgenstrahlen. Mit 6 Abbild. (Eingegangen am 24. August 1929) 39

J. Kudar, Über die Verweilzeit der Korpuskeln im Gebiet der „negativen kinetischen Energie". Mit 2 Abbild. (Eingegangen am 22. August 1929) 48

H. Kallmann und **B. Rosen,** Ionisations- und Dissoziationsvorgänge in einfachen Gasen. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. August 1929) 52

R. Peierls, Über die Existenz stationärer Zustände. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. August 1929) 59

K. F. Niessen, Ein Gas in gekreuzten Feldern nach der Quantenmechanik. (Eingegangen am 13. Juli 1929) 63

I. Waller, Die Streuung kurzwelliger Strahlung durch Atome nach der Diracschen Strahlungstheorie. (Eingegangen am 21. Juli 1929) 75

Gr. Landsberg und **K. Wulfsohn,** Molekulare Lichtzerstreuung in festen Körpern. III. Intensität des von kristallinischem Quarz zerstreuten Lichtes. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. August 1929) 95

A. Leipunsky und **E. Strauff,** Stöße zweiter Art zwischen Elektronen und angeregten Molekülen. Mit 6 Abbild. (Eingegangen am 10. August 1929) 104

J. Kudar, Über den Zusammenstoß zwischen freien und gebundenen α-Teilchen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. August 1929) 129

A. Glagolewa-Arkadiewa, Messungen in dem Gebiete der ultrahertzschen und der Wärmewellen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1929) 134

H. H. Schmidt und **Fr. Pretschner,** Über die Gültigkeit des Einsteinschen Äquivalentgesetzes bei sensibilisierten und nichtsensibilisierten Trockenplatten. (Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Fa. Otto Perutz G. m. b. H. München.) (Eingegangen am 26. August 1929) 139

Raschco Zaycoff, Fehlerberichtigung zu meinen Abhandlungen. (Eingegangen am 5. September 1929) 143

Seite

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 24. Oktober 1929.

E. Rupp, Über selektive Absorption und Reflexion langsamer Elektronen an Metallen. (Aus dem Forschungsinstitut der AEG, Berlin.) Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 13. September 1929) 145

M. Schön, Über Totalreflexion langwelliger Röntgenstrahlung. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 21. August 1929) 165

E. Steinke, Wasserversenkmessungen der durchdringenden Hesschen Strahlung. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1929) 183

G. B. Bonino und **L. Brüll,** Ramanspektrum und geometrische Isomerie. Über das Ramanspektrum der beiden Formen von Dichloräthylen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. August 1929) 194

P. N. Ghosh, P. C. Mahanti und **B. C. Mukherjee,** Über die Dielektrizitätskonstante und die Molekularstruktur von CS_2 und N_2O. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. August 1929) 200

Jean Becquerel, Einleitung in eine Theorie der magneto-optischen Erscheinungen in Kristallen. Mit 3 Abbild. (Eingegangen am 16. Juli 1929) 205

H. A. Kramers und **G. P. Ittmann,** Zur Quantelung des asymmetrischen Kreisels. II. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1929) 217

K. Butkow, Absorptionsspektren und Art der chemischen Bindung der Thallohalogenide im Dampfzustande. Mit 5 Abbild. (Eingegang. am 30. Juli 1929) 232

Gr. Landsberg und **L. Mandelstam,** Lichtzerstreuung in Kristallen bei hoher Temperatur. (Eingegangen am 10. August 1929) 250

A. S. Rao, Über das zweite Funkenspektrum des Selens. (Eingegangen am 5. August 1929) 251

W. K. Prokofjew, Berechnung der Zahlen der Dispersionszentren des Natriums. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1929) 255

D. J. Eropkin, Über die Strahlenbrechung an der Grenze von bewegten Medien. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. September 1929) . . 268

Georg Rumer, Form und Substanz. (Eingegangen am 21. August 1929) . . 273

Raschco Zaycoff, Zur einheitlichen Feldtheorie. (Ergänzende Mitteilung.) (Eingegangen am 24. August 1929) 280

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 1. November 1929.

E. Warburg und **W. Rump,** Über die Photolyse der Lösungen von Schwefelwasserstoff in Hexan und in Wasser und über die Photolyse von Lösungen im allgemeinen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. September 1929) 291

Max Born, Zur Theorie des Kernzerfalls. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1929) 306

Adolf Smekal, Zum Temperaturgesetz der Ionenleitfähigkeit fester Bleihalogenide. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1929) 322

Ingo Ebeling, Metallreflexion III. Optik der Alkalimetallablagerungen auf Glas (1. Mitteilung). Mit 4 Abbild. (Eingegangen am 30. September 1929) 333

Seite

J. Hengstenberg, Ein röntgenographischer Nachweis der elektrischen Polarisation eines Kristallgitters. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. September 1929) 345

Gregor Wentzel, Über den Rückstoß beim Comptoneffekt am Wasserstoffatom. (Eingegangen am 19. September 1929) 348

E. Guth, Notiz über den normalen quadratischen Zeemaneffekt. (Eingegangen am 16. September 1929) 368

Herbert Mayer, Über die Gültigkeitsgrenzen des Kosinusgesetzes der Molekularstrahlung. (Zweite Mitteilung.) Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1929) 373

A. D. Fokker, Ein invarianter Variationssatz für die Bewegung mehrerer elektrischer Massenteilchen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Oktober 1929) 386

P. Tartakowsky, Lichtelektrische Untersuchungen an festen Dielektriken. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 3. September 1929) 394

Ernst Reichenbächer, Eine wellenmechanische Zweikomponententheorie. (Eingegangen am 13. September 1929) 402

W. Finkelnburg, Ramaneffekt und Wasserstoffspektrum. (Eingegangen am 12. Oktober 1929) 425

Witold Jazyna (Jacyno), Über die Anomalie des Wassers. II. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1929) 429

Witold Jazyna (Jacyno), Die innere potentielle Energie und Ausdehnungskoeffizienten des Wassers. III. Mit 1 Abbild. (Eingegang. am 21. August 1929) 436

Wilhelm Anderson, Über den Samazustand „erster Art" und „zweiter Art". (Eingegangen am 16. September 1929) 440

Wilhelm Anderson, Die Beziehung zwischen dem Gasdruck und der translatorischen Energie der Gasmoleküle. (Eingegangen am 7. Oktober 1929) 443

S. I. Wawilow, Ein Nachtrag zum Aufsatz: Die neuen Eigenschaften der polarisierten Fluoreszenz von Flüssigkeiten. (Eingegangen am 26. August 1929) 447

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 9. November 1929.

E. Waetzmann, M. Gnielinski und **H. Helsig,** Über Wollaston-Drähte und -Folien und ihre Verwendung als Widerstandsthermometer. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 19. September 1929) 449

H. Zahn, Zur Frage der großen Beweglichkeit des Wasserstoff- und Hydroxylions in wässeriger Lösung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. September 1929) 470

R. d' E. Atkinson und **F. G. Houtermans,** Zur Quantenmechanik der α-Strahlung. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. August 1929) 478

L. Vegard, Die Struktur derjenigen Form von festem Stickstoff, die unterhalb 35,5° K stabil ist. Mit 6 Abbild. (Eingegangen am 23. September 1929) 497

Gunnar Kellström, Wellenlängenbestimmungen in der L-Reihe der Elemente 29 Cu bis 20 Ca mit Plangitterspektrograph. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1929) 511

Seite

W. Kast, Zum Ramaneffekt im Röntgengebiet. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. September 1929) 519

N. v. Raschevsky, Über einige besondere Fälle von Hysterese-Erscheinungen in physikalisch-chemischen Systemen und über deren mögliche Beziehung zu einigen biologischen Problemen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 16. August 1929) 523

L. Rosenfeld, Über die longitudinalen Eigenlösungen der Heisenberg-Paulischen elektromagnetischen Gleichungen. (Eingegangen am 20. September 1929) 540

Karl Novobatzky, Schema einer Feldtheorie. (Eingegangen am 13. September 1929) 556

K. Wurm, Über die Rotationsstruktur der blaugrünen Lithiumbanden. (Mitteilung aus dem Laboratorium der Einstein-Stiftung.) Mit 3 Abbild. (Eingegangen am 2. Oktober 1929) 562

W. Meissner, Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. V. Supraleitfähigkeit von Kupfersulfid. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Oktober 1929) . . . 570

L. A. Sommer, Zur Deutung des Absorptionsspektrums der Sonnenatmosphäre. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. September 1929) 573

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 21. November 1929.

B. Schmidt, Über die Bestimmung der Orientierung von Kristallen mittels Lauediagramm und stereographischer Projektion. (Mitteilung vom Lehrstuhl für Metallkunde der Technischen Hochschule Breslau.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Oktober 1929) 577

G. Placzek, Zur Theorie des Ramaneffekts. (Eingegangen am 5. Oktober 1929) 585

D. Skobelzyn, Die spektrale Verteilung und die mittlere Wellenlänge der Ra-γ-Strahlen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. September 1929) 595

Magdalene Forró, Über die Absorptionsspektra von sechs weiteren Alkalihalogenidphosphoren mit Tl-Zusatz. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1929) 613

H. Schreiber, Quantitative chemische Analyse mittels des Röntgenemissionsspektrums. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. September 1929) 619

E. Gaviola, Zur Kritik und zum Verständnis der Quantentheorie. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. September 1929) 651

Johannes Picht, Beiträge zur Wellenoptik von Strahlenbündeln endlicher Öffnung und zur Optik bewegter Körper. (Mitteilung aus dem Institut der Einsteinstiftung, Potsdam.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. September 1929) 667

M. Bronstein, Zum Strahlungsgleichgewichtsproblem von Milne. (Eingegangen am 25. September 1929) 696

G. I. Pokrowski, Wo soll die Masse der potentiellen Energie eines Elementarteilchens lokalisiert werden? Eine Bemerkung zur Arbeit von Wilhelm Anderson über die Kontraktionsenergie der Sterne. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 7. Oktober 1929) 700

Seite

G. I. Pokrowski, Über das Wahrscheinlichkeitsgesetz bei dem Zerfall radioaktiver Stoffe sehr kleiner Konzentration. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Oktober 1929) 706

G. Horowitz, Über eine mögliche Form des metallischen Stickstoffs. (Eingegangen am 23. September 1929) 710

Berichtigung zu der Arbeit „Über das Magnetisierungsdiagramm von Eiseneinkristallen" von G. J. Sizoo. Mit 1 Abbildung 718

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 9. Dezember 1929.

P. Ehrenfest, Bemerkungen über den Diamagnetismus von festem Wismut. (Eingegangen am 4. November 1929) 719

O. Oldenberg, Zwei Verfahren zur empfindlichsten Untersuchung photographischer Aufnahmen. Mit 2 Abbild. (Eingegangen am 5. November 1929) 722

H. Kienle und **H. Siedentopf,** Über die Durchlässigkeit von Keilen aus kathodenzerstäubtem Platin. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Oktober 1929) 726

O. Klein, Zur Frage der Quantelung des asymmetrischen Kreisels. (Eingegangen am 28. Oktober 1929) 730

H. Schüler und **H. Brück,** Über Hyperfeinstrukturen und Kernmomente. (Mitteilung aus dem Einsteinturm, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1929) 735

Fr. Becker und **N. Tapia,** Über abnormes Verhalten der atmosphärischen Extinktion. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1929) . . 742

J. Aharoni und **P. Scherrer,** Die Suszeptibilität des NO-Gases bei verschiedenen Temperaturen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Oktober 1929) 749

E. Rupp, Raum- und Flächengitterinterferenzen an Glimmer mit Elektronen. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. August 1929) 766

G. Cario und **J. Kaplan,** Das sichtbare Nachleuchten des aktiven Stickstoffs. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. August 1929) 769

Sten v. Friesen, Präzisionsmessungen in der K-Serie der Elemente Titan und Vanadium. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Oktober 1929) . . 781

J. Frenkel, Über quantenmechanische Energieübertragung zwischen atomaren Systemen. (Eingegangen am 26. September 1929) 794

Albert Perrier, Zur Temperaturabhängigkeit der Piezoelektrizität. (Eingegangen am 31. Oktober 1929) 805

A. W. Banow, Die Auslöschung der Fluoreszenz flüssiger Farbstofflösungen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 16. September 1929) 811

H. Seemann, P. Gallitelli und **O. Kantorowicz,** Vermeidung von Verunreinigungen der Antikathode in zerlegbaren Elektronenröntgenröhren während des Betriebes. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. Oktober 1929) . . . 823

F. I. G. Rawlins, Bemerkung über zwei Theoreme bei der Gasentartung. (Eingegangen am 16. Oktober 1929) 830

Seite

Raschco Zaycoff, Fernparallelismus und Wellenmechanik. I. (Eingegangen am 21. Oktober 1929) 833

Wilhelm Anderson, Über die Struktur der Lichtquanten. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1929) 841

Witold Jazyna (Jacyno), Die thermodynamische Berechnung der Kompressibilität des Wassers. Mit 2 Abbild. (Eingegangen am 13. September 1929) 858

J. Eggert und **W. Noddack,** Über die Gültigkeit des Einsteinschen Äquivalentgesetzes bei sensibilisierten und nichtsensibilisierten Platten. (Eingegangen am 18. Oktober 1929) 861

Berichtigung zu der Arbeit „Metallreflexion III" von I. Ebeling . . . 862

Autorenregister 863

Über den Ramaneffekt einiger wässeriger Lösungen.

Von **Peter Pringsheim** und Don **M. Yost*** in Berlin.

(Eingegangen am 16. August 1929.)

Ramanspektra wässeriger Lösungen von H_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $Na_2S_2O_3$, $Na_2S_2O_6$, H_2SeO_3, $KHSeO_3$ werden beschrieben und einige Schlüsse auf den Bau ihrer Ionen gezogen. Ammoniumsalze geben in Lösung keine für das Ammoniumion charakteristischen Linien. Uranylsulfat gibt eine anscheinend dem UO_2-Radikal zugehörende Linie, deren Frequenzenabstand mit dem im Fluoreszenzspektrum übereinstimmt.

Nachdem zuerst durch eine große Anzahl von Arbeiten** an mehr oder weniger zufälligen Substanzen die Existenz der Ramanstrahlung und deren wichtigste Eigenschaften sichergestellt waren, mußte zur weiteren Auswertung der Entdeckung in verschiedenen Richtungen vorgegangen werden. Für das Verständnis des Streuprozesses selbst und der ihn beherrschenden Gesetze hat sich die Untersuchung des einfachsten Falles, der Streuung an zweiatomigen Gasmolekülen, als am weitaus fruchtbarsten erwiesen, wie vor allem die schönen Arbeiten von F. Rasetti*** zeigen. Die anfänglich gehegte Hoffnung, daß für komplizierter gebaute Moleküle die sehr viel bequemere Aufnahme von Ramanspektren einen vollkommenen Ersatz für die Ultrarotspektroskopie bieten könnte, ist als trügerisch oder doch als stark übertrieben erkannt worden: man fand bald experimentell — und versteht es jetzt auch aus theoretischen Gründen —, daß man auf diesem Wege durchaus nicht alle Ultrarotfrequenzen erfassen kann, daß andererseits in den Ramanspektren vielfach Frequenzen auftreten, die im Ultrarotspektrum der Substanz fehlen, und daß immer die Intensitätsverteilung in beiden Spektren ganz verschieden ist. Sicher steht es aber trotzdem, daß alle in den Ramanspektren zur Geltung kommenden Frequenzendifferenzen bestimmten Eigenschwingungen der streuenden Moleküle entsprechen, und daß es sich — zum mindesten soweit die Beobachtungen an festen oder flüssigen Verbindungen angestellt werden — dabei fast ausschließlich um Schwingungen der Atomkerne im Molekül handelt. Da die Aufnahme von Ramanspektren relativ sehr geringe experimentelle Schwierigkeiten bereitet, hat man so eine einfache Methode

---

* Fellow of the National Research Council of America and of the International Education Board.

** Wegen vollständiger Literaturangaben siehe Handb. d. Phys. XXI, 605 ff. Berlin, J. Springer, 1929.

*** F. Rasetti, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 234, 411, 515, 1929.

gewonnen, um die Bindung der Atome in den Molekülen zu untersuchen, insbesondere aber festzustellen, wie diese Bindung durch verschiedene Bedingungen modifiziert wird. In diesem Sinne kann die Ramansche Entdeckung der organischen und anorganischen Chemie wichtige Dienste leisten, und es beginnt bereits sich ein beträchtliches, aber noch beliebig vermehrbares Material anzusammeln. Über organische Verbindungen haben außer Ramans eigenen Mitarbeitern vor allem Petrikaln, Pringsheim und Rosen, Daure und in neuester Zeit durch eine sehr sorgfältige Arbeit Dadieu und Kohlrausch* eine Anzahl von Resultaten geliefert; für anorganische Körper hat Daure die systematische Verschiebung der Spektren an einer Reihe von Halogeniden festgestellt, Carrelli, Pringsheim und Rosen haben nach Zusammenhängen bei wässerigen Lösungen verschiedener Salze und Säuren gesucht, Grosse und Romanowa haben sich mit der Gruppe SiO_2 in verschiedenen Zuständen beschäftigt**. In der gleichen Richtung soll auch die folgende Mitteilung einen Beitrag liefern.

Die Spektra wurden nach der zuerst von Wood angegebenen lichtstarken Methode mit einem kleinen Fuessschen Glasspektrographen aufgenommen. Die zu untersuchenden Lösungen befanden sich in einem 10 cm langen Glasrohr von 2,5 cm lichter Weite, das an einem Ende mit einer planparallelen Platte verschlossen war, am anderen zur Herabsetzung störender Reflexe die bekannte, zuerst von Rayleigh angegebene Hornform hatte; es war von einem doppelten Mantel umgeben, der innere konnte nötigenfalls farbige Filterflüssigkeiten aufnehmen, der äußere wurde von fließendem Wasser durchspült. Zur Erreguug wurde eine Heraeussche Hg-Lampe mit 15 cm langem Leuchtrohr verwandt; die Expositionsdauern betrugen zwischen 1 und 4 Stunden.

Zunächst wurden einige Verbindungen untersucht, deren Anion aus Schwefel und Sauerstoff bestand; die Salzlösungen waren bei Zimmertemperatur nahezu gesättigt, die Schwefelsäure enthielt 12 Mol pro Liter. Die Meßresultate sind in Tabelle 1 wiedergegeben, in Tabelle 2 sind die Mittelwerte der $\Delta\nu$ nochmals zusammengestellt. Es zeigt sich, daß der

---

* A. Petrikaln und J. Hochberg, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 217, 1929; Peter Pringsheim und B. Rosen, ZS. f. Phys. **50**, 741, 1928; P. Daure, C. R. **188**, 1605, 1929; L. Venkateswaran, Phil. Mag. **7**, 597, 1929; Venkateswaran und A. Karl, ZS. f. phys. Chem. (B) **1**, 466, 1929; A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Phys. ZS. **30**, 384, 1929; Wien. Ber. IIa, **138**, 41, 335 u. 419, 1929.

** P. Daure, C. R. **187**, 940, 1928; **188**, 61, 1929; A. Carrelli, Peter Pringsheim und B. Rosen, ZS. f. Phys. **51**, 512, 1928; E. Grosse und M. Romanowa, ebenda **55**, 744, 1929.

Tabelle 1.

Erregende Linie (Wellenlänge in Å)	Ramanlinie Frequenz ν in cm^{-1}	I	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Ramanlinie Frequenz ν in cm^{-1}	I	$\Delta\nu$ cm^{-1}
	H_2SO_4			$(NH_3)_2SO_4$		
4047	23 772	schw.	932	23 726	st.	978
	23 670	schw.	1034			
4358	22 346	m.	591	22 466	m.	471
	22 037	schw.	900	22 325	m.	612
	21 911	m.	1026	21 956	st.	981
	$Na_2S_2O_3$			$Na_2S_2O_6$		
4047	24 256	schw.	448	24 422	schw.	282
	23 704	schw.	1000	23 996	m.	708
	(23 626?)	?	(1078)	23 616	st.	1088
4358	22 484	st.	453	22 661	m.	276
	21 932	m.	1005	22 226	st.	711
	21 281	diffuse Bande	—	21 845	st.	1092

Tabelle 2.

Streuende Lösung	$\Delta\nu$ im Ramanspektrum (cm^{-1})		
H_2SO_4	—	591	916 1030
$(NH_4)_2SO_4$	471	612	980
$Na_2S_2O_3$	450	—	1002
$Na_2S_2O_6$	279	709	1090

Unterschied zwischen dem Sulfat ($SO_4^=$-Ion) und dem Thiosulfat ($S_2O_3^=$-Ion) nicht sehr groß ist, wie auch das Spektrum des Sulfits ($SO_3^=$-Ion) nach Dickman und Dillon* in seiner einen starken Linie mit dem des Sulfats identisch ist; die betreffenden Schwingungen gehören offenbar der S–O-Bindung an, die anscheinend in ihrer Festigkeit nicht allzusehr durch die Zahl der O-Atome oder dadurch, daß ein zweites S-Atom in das Ion eintritt, beeinflußt wird; geradeso waren auch schon früher gemeinsame Linien in den Spektren von $NaNO_3$ und $NaNO_2$ gefunden worden.

Daß die Frequenz 612 cm^{-1} im Spektrum des Ammoniumsulfats auch dem SO_3-Ion zuzuweisen ist und nicht etwa dem Ammonium, geht aus folgenden Umständen bervor: von einer Ammoniumchloridlösung erhielten wir bei gleich langer Exposition keine Andeutung irgendwelcher Ramanlinien, ebenso wurde seinerzeit am Ammoniumnitrat** nur eine verschobene

* R. G. Dickman und R. T. Dillon, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 334, 1929.

** A. Carrelli, Peter Pringsheim und B. Rosen, ZS. f. Phys. **51**, 511, 1928.

Linie ($\Delta\nu = 1015$) nachgewiesen, die nach Analogie mit dem $NaNO_3$-Spektrum sicher vom NO_3-Ion herrührt; das gleiche Resultat erhielten Dickman und Dillon. Sonst sind bis jetzt an Ammoniumsalzen noch das Acetat von Daure* und das Neodym-Ammoniumnitrat von Kimura und Uschida** untersucht worden. Ersterer erhielt eine Linie mit $\Delta\nu = 1050\,cm^{-1}$, letztere eine diffuse Bande mit $\Delta\nu = 3300$ (offenbar die in allen wässerigen Lösungen zu beobachtende „Wasserbande") und eine einzelne ziemlich scharfe Linie, deren Zuordnung äußerst unsicher sein dürfte, die aber von den Autoren mit der anormal großen Frequenzendifferenz $17\,500\,cm^{-1}$ als von der Hg-Linie 2537 Å ausgelöst dem Neodym zugeschrieben wird. Warum die Anwesenheit von NH_4-Ionen in wässerigen Ammoniumsalzlösungen das Auftreten keiner oder doch nur sehr schwer aufzufindender Ramanlinien verursacht, bleibt noch zu untersuchen. In gasförmigem Ammoniak***, in reinem flüssigen Ammoniak**** bei -50^0 und auch in hochprozentiger wässeriger Ammoniaklösung† erhält man im Gegensatz hierzu sehr kräftige Ramanlinien, die in Tabelle 3 vereinigt sind.

Tabelle 3. Ramanspektra von NH_3 ($\Delta\nu$ in cm^{-1})
(eingeklammerte Zahlen entsprechen sehr schwachen Intensitäten).

Gas	—	—	—	3337	—
Flüssig (— 50°) .	(1070)	(1580)	3210	3300	3380
Wässerige Lösung	—	—	—	3314	3385

Ganz anders als beim Sulfat und Thiosulfat liegen anscheinend die Verhältnisse beim Dithionat, dessen Ramanspektrum mit den vorangehenden keine irgendwie erkennbare Analogie aufweist, abgesehen davon allenfalls, daß die Linien im gleichen Frequenzenbereich liegen, also einer Bindungsfestigkeit von derselben Größenordnung entsprechen. Es muß demnach die gegenseitige Bindung der zwei Schwefelatome im S_2O_3-Ion (Thiosulfat) und im S_2O_6-Ion (Dithionat) von ganz verschiedener Art sein: wie bereits auf anderem Wege der eine von uns kürzlich nachzuweisen gesucht hat, sind in diesem die beiden Schwefelatome gleichwertig und symmetrisch zueinander und zu den O-Atomen gestellt (etwa wie O_3–S–S–O_3), in

* P. Daure, C. R. **186**, 1833, 1928.
** M. Kimura und Y. Uschida, Jap. Journ. Phys. **5**, 97, 1928.
*** R. W. Wood, Phil. Mag. (7) **7**, 744, 1928.
**** P. Daure, C. R. **188**, 61, 1929.
† A. Carrelli, Peter Pringsheim und B. Rosen, ZS. f. Phys. **51**, 511, 1928.

jenem dagegen ist das eine S-Atom ganz ähnlich wie im SO_4-Ion bevorzugt, während das zweite S-Atom sich ihm ungefähr wie die verbleibenden drei O-Atome anlagert; so würde die Ähnlichkeit der dem SO_4- und dem SSO_3-Ion zugehörigen Spektra und ihre Verschiedenheit gegenüber dem vom S_2O_6-Ion herrührenden Spektrum verständlich.

Vergleicht man weiter in Tabelle 1 und 2 die Spektra des Ammoniumsulfats und der verdünnten Schwefelsäure, so zeigt sich auch hier eine gewisse Übereinstimmung (beiden Lösungen ist das SO_4-Ion gemeinsam), aber auch eine ganz deutliche Differenzierung. Erstens sind die Linien in der Säure sehr viel unschärfer als in der Salzlösung; zweitens ist der Trabant mit $\Delta\nu \sim 1000\,\mathrm{cm}^{-1}$ bei der Säure in zwei Komponenten aufgespalten, dagegen konnte eine der am wenigsten verschobenen Linie des Salzes ($\Delta\nu = 471\,\mathrm{cm}^{-1}$) entsprechende Linie bei der Säure nicht beobachtet werden. Daß es sich hier, wennschon von einer Erklärung noch keine Rede sein kann, um einen prinzipiellen inneren Zusammenhang handeln muß, zeigt das durchaus analoge Verhältnis zwischen Säure und Salzlösung, wenn an Stelle des Schwefels Selen tritt. Es stand uns nur selenige Säure (H_2SeO_3) und $KHSeO_3$ zur Verfügung, doch kann man nach Analogie mit den an SO_3- und SO_4-Linien gemachten Erfahrungen schließen, daß auch zwischen SeO_3 und SeO_4 kein wesentlicher Unterschied besteht. Die von der selenigen Säure gelieferten Ramanlinien hatten das Aussehen diffuser Banden, ihre Breite betrug über 10 Å, dabei waren sie intensiv und leicht zu beobachten; die der Salzlösung weit schärfer, wennschon noch immer weniger gut definiert als die des Ammoniumsulfats; die $\Delta\nu$-Werte sind in Tabelle 4 gegeben. Vielleicht lassen sich über diese Zusammenhänge weitere Aufschlüsse gewinnen, wenn man zu sehr wenig konzentrierten Lösungen übergeht; eine Verdünnung der 12-normalen Schwefelsäure auf die Hälfte ergab noch kein merkliches Resultat.

Tabelle 4.

Ramanlinien von Selenverbindungen.

	$\Delta\nu$ in cm^{-1}		Bemerkung
H_2SeO_3 . .	—	695 885	sehr diffus
$KHSeO_3$.	339	852	ziemlich scharf

Schließlich haben wir noch einige Aufnahmen mit einer konzentrierten Lösung von Uranylsulfat in H_2SO_4 gemacht; da diese Lösung vom Ultraviolett bis ins Blaugrün stark absorbiert, kam für die Erregung eines Ramanspektrums nur die grüne Hg-Linie 5461 Å in Betracht. Um bei der geringen Dispersion des Spektrographen im grüngelben Gebiet nicht

durch die Nähe der sehr kräftigen gelben Hg-Linie gestört zu werden, wurden diese durch Füllung des inneren Mantelrohres mit einer konzentrierten Didymnitratlösung aus dem erregenden Licht ausgefiltert. Im Streuspektrum trat dann mit geringer Intensität, aber doch deutlich, eine Linie mit $\nu = 17\,437\ \mathrm{cm}^{-1}$ auf, die gegen die grüne Hg-Linie ein $\Delta\nu = 870\ \mathrm{cm}^{-1}$ ergab; diese Frequenzendifferenz kommt weder im Ramanspektrum der Schwefelsäure noch des Ammoniumsulfats vor, auch konnte die betreffende Linie nicht erhalten werden, wenn wir unter sonst konstant gehaltenen Versuchsbedingungen die Uranylsalzlösung durch reines H_2SO_4 ersetzten. Die Frequenzendifferenz $870\ \mathrm{cm}^{-1}$ stimmt dagegen genau mit derjenigen überein, die nach Nichols und Howes* im Fluoreszenzspektrum des Uranylsulfats in schwefelsaurer Lösung zwischen benachbarten Emissionsbanden auftritt und die bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen zwischen 860 und $875\ \mathrm{cm}^{-1}$ liegt, während die analogen Abstände im Absorptionsspektrum nur etwa $700\ \mathrm{cm}^{-1}$ betragen. Offenbar entspricht der erste Wert einer Kernschwingung im normalen (optisch unerregten) UO_2-Ion und kann daher auch im Ramanspektrum vorkommen, der zweite dagegen einer Kernschwingung im erregten Ion (mit energiereicherer Elektronenkonfiguration), das bei Zimmertemperatur in der Lösung nicht vorhanden ist: er kann daher wohl im Absorptionsspektrum, nicht aber im Ramanspektrum in die Erscheinung treten.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, August 1929.

* Nichols und Howes, Fluorescence of the Uranylsalt. Carnegie Inst. Washington 1919.

Die Bestimmung der Geschwindigkeit der Gasströmung in gasgefüllten Glühlampen.

Von **E. Lax** und **M. Pirani** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. August 1929.)

Es wird eine Anordnung angegeben, um die Gasströmung um hoch erhitzte Körper sichtbar zu machen und die Gasströmungsgeschwindigkeit zu messen.

Bei dem Versuch, sich von der Wärmeabgabe eines erhitzten Körpers an ein ihn umgebendes Gas Rechenschaft zu geben, wird man auf die Frage nach der Form und Geschwindigkeit der durch die ungleichmäßige Erhitzung des Gases durch den Körper entstehenden Strömungen im Gase geführt. Man kann vermuten, daß bei sehr hoch erhitzten Körpern, wie z. B. bei dem Glühkörper einer gasgefüllten Wolframlampe, die Geschwindigkeit der Gasbewegung erhebliche Werte annehmen muß. — Beim Inbetriebsetzen des Leuchtkörpers (wobei er eine Temperatur von 2500 bis 3000° abs. annimmt) bilden sich in dem von einer Kugel umschlossenen Argonstickstoffgemisch heftige Gasbewegungen, die natürlich außer von der Temperatur auch von der Größe des Leuchtkörpers und von der Größe der ihn umschließenden Kugel abhängen. Durch die Wirbelbewegung wird das vom Leuchtkörper verdampfende Material mitgenommen und schlägt sich an den kälteren Stellen der umhüllenden Kugel nieder. Der Strömungsverlauf ist also z. B. für die Stelle, an welcher sich das Material niederschlägt, maßgebend. — Der Zweck der folgenden Notiz ist der, eine experimentelle Anordnung anzugeben, mittels welcher die Form und Geschwindigkeit solcher Gaswirbel sichtbar gemacht und gemessen werden kann. Während es verhältnismäßig einfach ist, die Wirbel durch Einbringung von dampf- oder staubförmigen Körpern, z. B. Salmiaknebel oder Magnesiumoxyd, sichtbar zu machen, läßt sich die Geschwindigkeit der Strömung auf diese Art nicht feststellen.

Die Aufgabe wurde in der Weise gelöst, daß eine Dampfwolke im Entstehen kinematographiert wurde. Man sieht auf den einzelnen Bildern, wie die Grenze der Wolke mit der Strömung fortschreitet, und kann daraus die Geschwindigkeit bestimmen. Diese Geschwindigkeit dürfte genügend genau mit der Strömungsgeschwindigkeit des Gases im stationären Zustand übereinstimmen.

Der Dampf wird durch Berührung einer leicht verdampfenden Substanz mit dem Leuchtkörper gebildet und kann durch Beleuchtung mittels eines

scharfen Lichtstrahles oder im vorliegenden Fall durch das vom Leuchtkörper ausgehende Licht sichtbar gemacht werden.

Aus Versuchen an Öfen war bekannt, daß Molybdäntrioxyd leicht bei hohen Temperaturen verdampft und einen verhältnismäßig voluminösen, leichten Dampf abgibt. Das große Reflexionsvermögen ließ außerdem erwarten, daß der Dampfstrahl gut sichtbar sein würde. Das Molybdäntrioxyd wurde in Form von dünnen Stäbchen, die durch Pressen und nachfolgendes Sintern hergestellt waren, an den Leuchtkörper durch die im folgenden beschriebene Anordnung herangeführt:

An die Glühlampenkolben wurden seitlich in Höhe des Leuchtkörpers röhrenförmige Ansätze angeschmolzen, in denen sich Metallrohre (Messing) kleineren Durchmessers befanden. Diese Röhren trugen am hinteren Ende ein Eisenstück. Eine kleine Spule konnte über das Glasrohr gezogen werden und diente als Elektromagnet zum Verschieben des Eisenstückes und somit auch des Metallrohres. Die Molybdänoxydstäbchen wurden vorn an dem Metallrohr befestigt. Die Anordnung zeigt Fig. 1. — Der Leuchtkörper der Lampe wurde dann auf seine Brenntemperatur gebracht und das Molybdänoxydstäbchen schnell für kurze Zeit herangeführt. Das verdampfende Molybdänoxyd wurde von der Gasströmung mitgenommen, und zwar in Form eines Dampfstrahles. Zuerst hatte dieser eine ziemlich scharfe Spitze (wie Fig. 2 zeigt), wurde oben unterhalb der Lampenglocke bei Verbreiterung der Front abgebogen und zog dann nach unten hin an der Glockenwand entlang. Bald nach der Umkehrung wurden die inneren Dampfstrahlteile wieder nach oben umgebogen. Später, nach Überschreiten der Glockenmitte, bog die jetzt schon ganz diffus gewordene Dampfwolke ganz um.

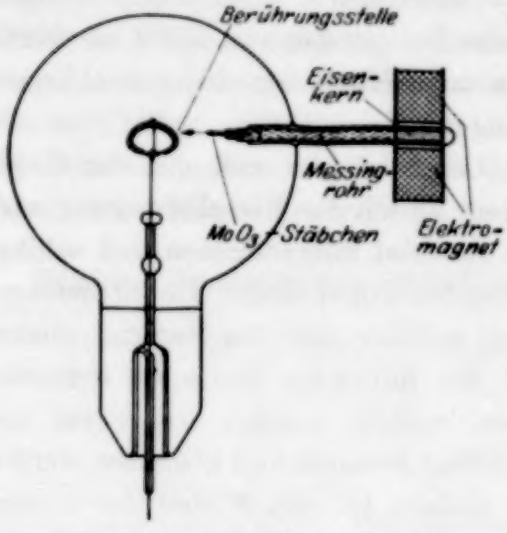


Fig. 1. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung. (Bei der Glühlampe überdecken sich die Zuführungen.)

Um die Geschwindigkeit der Gasströmung festzustellen, wurde dieser Vorgang kinematographisch aufgenommen. Zur Aufnahme stand ein Handkinoapparat zur Verfügung. Um bei diesem die Zeit der Aufnahme zu bestimmen, wurde eine gleichmäßig mit bekannter Geschwindigkeit

rotierende Scheibe, die eine Meßmarke trug, mitphotographiert*. Die Aufnahmegeschwindigkeit war nicht groß genug, um den Vorgang im einzelnen

Fig. 2.
Vergrößerte Wiedergabe einer Aufnahme, die den hochsteigenden Dampfstrahl zeigt.

zu analysieren. Für Aufnahmen mit der Zeitlupe war wiederum die Helligkeit der Dampfwolke nicht groß genug. Die Belichtungszeit bei der Kinoaufnahme lag zwischen 0,01 und 0,02 Sekunden; die Dunkelzeit zwischen zwei Belichtungen war 2,3 mal so groß. Infolge der großen Geschwindigkeit der Gasströmung ergab sich bei dieser Aufnahmezeit nur ein Mittelwert für die Aufsteiggeschwindigkeit in dem Stück vom Leuchtkörper bis etwa zum Umbiegepunkt an der Glocke.

Für eine Lampe von 750 Watt, 50 Volt zeigt Bild 1 der Fig. 3 den Zustand bei Berührung mit dem Oxydstäbchen, Bild 2 und 3 und folgende den Zustand, nachdem der Dampf vom Wirbel mitgenommen worden ist.

Für Lampen von 40 Watt, 220 Volt, welche eine Gesamtdrahtoberfläche von 40 mm^2, die zu einer Wendel von rund 0,125 mm Durchmesser, von rund 20 mm^2 Mantelfläche zusammengedrängt ist,

Fig. 3.
Bildfolge, die den Verlauf des Vorganges zeigt.

* Bei der Entwicklung der Methode und der Ausführung der Versuche hat uns Herrn Ingenieur F. Conrad unterstützt.

besitzen, ergeben sich für eine Drahttemperatur von 2500° abs. Werte zwischen 34 und 37 cm/sec für die Geschwindigkeit des am Leuchtkörper aufsteigenden Gases. Das Gesamtvolumen der Glaskugel, in deren Zentrum sich der Leuchtkörper befindet, beträgt 130 cm^3, der Druck des Gases 500 mm Hg bei Zimmertemperatur.

Für Lampen von etwa 750 Watt, 50 Volt, welche eine Gesamtdrahtoberfläche von rund 1000 mm^2, die zu einer Wendel von rund 2,5 mm Durchmesser, von rund 600 mm^2 Mantelfläche zusammengedrängt ist, besitzen, ergibt sich für eine Drahttemperatur von 2800° abs. ein Wert von etwa 100 cm/sec für die Geschwindigkeit des am Leuchtkörper aufsteigenden Gases. Das Gesamtvolumen der Glaskugel beträgt 2000 cm^3, der Druck bei Zimmertemperatur 500 mm Hg.

Über die Unterschiede in Raumgitterstörung und Textur zwischen Rand- und Kernzonen von gezogenem Wolfram-Ein- und -Vielkristalldraht.

Von **W. G. Burgers** in Eindhoven.

Mit 21 Abbildungen. (Eingegangen am 30. August 1929.)

Zwecks Feststellung eventueller Unterschiede in der Gitterstörung zwischen den einzelnen Zonen von gezogenem Wolfram-Ein- und -Vielkristalldraht wurde die Änderung der Linienverbreiterung in den Debye-Scherreraufnahmen dieser Drähte vor und nach dem Abätzen auf verschiedene Dicken auf photometrischem Wege untersucht. — Die Gitterstörung ist in der äußersten Randzone im allgemeinen größer als in der unmittelbar unter der Drahtoberfläche gelegenen Zone; nach dem Drahtinnern hin nimmt sie aber bei stark gezogenen Drähten wieder zu. Dies wird mit der zonenartigen Textur gezogener Drähte in Zusammenhang gebracht. — Die Unterschiede in der Gitterstörung zwischen den verschiedenen Zonen ein und desselben Drahtes sind jedoch im großen und ganzen augenscheinlich klein bezüglich der mittleren Gitterstörung des Drahtes als Ganzen. Dies ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die spezifische elektrische Leitfähigkeit beim Abätzen der Drähte sich (nach Messungen anderer Forscher) nicht nennenswert ändert.

§ 1 bis 3: Zweck der Untersuchung. § 4 und 5: Untersuchungsmethode. § 6 und 7: Versuche mit gezogenen Einkristalldrähten (Pintschdrähten). § 8: Versuche mit gezogenem Vielkristalldraht. § 9 und 10: Einfluß der Drahtdicke auf die Dublettschärfe. § 11 bis 14: Diskussion der Versuchsergebnisse. § 11: Gitterstörung und Änderung des elektrischen Widerstandes. § 12: Zusammenhang der Gitterstörung mit der zonenartigen Textur gezogener Drähte. § 13: Texturänderungen beim Abätzen von gezogenem Wolfram-Ein- und -Vielkristalldraht. § 14: Schlußbemerkung. § 15: Zusammenfassung.

§ 1 bis 3. Zweck der Untersuchung.

§ 1. Bekanntlich zeigen die Interferenzlinien in den Debye-Scherrer-Röntgenaufnahmen von kaltbearbeitetem Wolfram eine deutliche Verbreiterung, welche beim Erhitzen des Metalles auf Temperaturen unterhalb der Rekristallisationstemperatur wieder verschwindet*. In einer früheren Arbeit** wurde ein Versuch unternommen, die Abhängigkeit dieser Linienverbreiterung von Glühtemperatur und Glühdauer zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden von den zu untersuchenden Objekten (geglühten Wolframdrähten und Wolframbändchen) unter möglichst gleichen Versuchs-

* A. E. van Arkel, Physica **5**, 208, 1925; Naturwissensch. **13**, 662, 1925.

** A. E. van Arkel und W. G. Burgers, ZS. f. Phys. **48**, 690, 1928; dort auch Literaturangaben anderer Autoren auf diesem Gebiet. Ferner auch: J. Hengstenberg und H. Mark, Naturwissensch. **17**, 443, 1929.

bedingungen Röntgenaufnahmen mit Kupferstrahlung gemacht, und von jeder Aufnahme das Kupfer-$K\alpha$-Dublett einer bestimmten Interferenzlinie photometriert. Die Auflösung oder „Schärfe" dieses Dubletts wurde hernach festgelegt als das Verhältnis U der Intensitäten im Maximum der stärksten Linie (α_1) und im Minimum zwischen den Linien α_1 und α_2.

Es wurde hierbei gefunden, daß die Linienverbreiterung von kaltbearbeitetem Wolfram als Funktion von Glühtemperatur und Glühdauer einen ähnlichen Verlauf zeigt wie der spezifische elektrische Widerstand, wie er von Geiss und van Liempt* bestimmt worden ist**.

Dieser Verlauf ist dadurch charakterisiert, daß beim Glühen auf eine bestimmte Temperatur ein ungefähr konstanter Endwert erreicht wird. Aus dieser Tatsache wurde geschlossen, daß das Auftreten der Linienverbreiterung und die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit bei der Kaltbearbeitung*** wahrscheinlich auf dieselbe primäre Ursache zurückgeführt werden müssen, nämlich auf die inneren Spannungen, welche nach der Kaltbearbeitung im Metall zurückbleiben****. Die hierdurch im kaltbearbeiteten Metall hervorgerufene Spannungsverteilung wird eine Gitterdeformation verursachen, die ihrerseits die Ursache der besprochenen Linienverbreiterung† und Widerstandsänderung†† ist.

§ 2. Die oben entwickelte Vorstellung läßt erwarten, daß bei der Kaltbearbeitung eines bestimmten Wolframdrahtes Raumgitterstörung (also Linienverbreiterung) und Änderung des elektrischen Widerstandes Hand

---

* W. Geiss und J. A. M. van Liempt, ZS. f. Metallkde. **18**, 216, 1926.

** Auch die Thermokraft, welche zwischen kaltbearbeiteten und rekristallisierten Metallstäben desselben Metalles auftritt, zeigt dieselbe Temperatur–Zeit–Abhängigkeit. Siehe W. F. Brandsma, ZS. f. Phys. **48**, 703, 1928.

*** und ebenso die in der vorigen Fußnote erwähnte Thermokraft.

**** Vergl. auch: H. Schmidt, Der Einfluß der Kaltverformung und der Wärmebehandlung auf die elektrische Leitfähigkeit von Kupfer, Aluminium und Eisen. Diss. Aachen, 1928; M. Masima und G. Sachs, Leitfähigkeit und Kaltverformung, ZS. f. Phys. **51**, 321, 1928.

† Wie aus Arbeiten von U. Dehlinger (ZS. f. Krist. **65**, 615, 1927; Ann. d. Phys. (5) **2**, 749, 1929) hervorgeht, hängt es jedoch von der Art der Gitterstörung ab, ob sie mit einer merkbaren Linienverbreiterung gepaart ist oder nicht.

†† Vgl. auch: T. Matsuda, Sci. Rep. Tôhoku, Imp. Univ. (1) **14**, 343, 1925: „The Effect of Coldworking and Annealing on some physical properties of Copper, Aluminium and their Alloys"; K. Becker, ZS. f. Phys. **42**, 226, 1927. — Nach Geiss und van Liempt (u. a. ZS. f. Phys. **45**, 631, 1927) ist eine Deformation der Elektronenhüllen der Atome als die unmittelbare Ursache der Änderungen der elektrischen Eigenschaften zu betrachten. Siehe bezüglich dieser Frage A. E. van Arkel und W. G. Burgers, l. c. S. 691, 701.

in Hand gehen. Insbesondere werden zwei Zustände ein und desselben Drahtes, welche gleichen spezifischen elektrischen Widerstand haben, im Debye-Scherrerdiagramm dieselbe Linienverbreiterung aufweisen müssen.

In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, den Einfluß des Abätzens auf die Linienverbreiterung und Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes eines kaltgezogenen Wolframdrahtes zu untersuchen. Es sind nämlich bezüglich dieser Frage Beobachtungen gemacht worden von K. Becker einerseits und von Geiss und van Liempt andererseits, welche, wie schon die beiden letztgenannten Autoren hervorgehoben haben, wenn die obige Vorstellung zutrifft, augenscheinlich einander widersprechen.

K. Becker* hat folgenden Versuch beschrieben: Ein 300 μ-Wolfram-einkristalldraht (Pintschdraht) wurde auf 200 μ Durchmesser gezogen. Eine Debye-Scherreraufnahme mit Kupferstrahlung** zeigte eine vollkommene Verwaschung des $K\alpha$-Dubletts. Wurde der gezogene Draht jetzt auf 145 μ abgeätzt, so war das Dublett auf der Aufnahme sehr scharf. Aus dieser Beobachtung schließt Becker, daß die Gitterverlagerung beim Ziehen des Wolfram-Einkristalldrahtes hauptsächlich an der Randzone stattfindet, während die Kernzone nur noch sehr kleine Raumgitterstörungen aufweisen kann***.

Geiss und van Liempt**** haben hernach den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes für einen derartigen von 300 μ auf 200 μ kaltgezogenen Pintschdraht bestimmt, und auch für denselben Draht nach Abätzen auf 140 μ. Sie finden in beiden Fällen praktisch denselben Wert, $446 \cdot 10^{-5}$ bzw. $449 \cdot 10^{-5}$ (der Temperaturkoeffizient des ursprünglichen Einkristalldrahtes hatte den normalen Wert $484 \cdot 10^{-5}$). Während also zwar die Gitterstörung, welche die Linienverbreiterung des gezogenen, nicht abgeätzten Pintschdrahtes hervorrief, einer Abnahme des Temperaturkoeffizienten (also einer Zunahme des spezifischen Widerstandes) entspricht, bleibt der Widerstand beim Abätzen unverändert, während die Gitterstörung augenscheinlich zum größten Teil aufgehoben wird. Man würde hier also ein Beispiel haben, daß, nachdem die Raumgitterstörungen größtenteils aufgehoben sind, die elektrischen Eigen-

* K. Becker, ZS. f. Phys. **42**, 226, 1927; insbesondere S. 242.

** Wie Becker insbesondere betont hat (ZS. f. Phys. **42**, 222, 1927), eignet sich die Kupfer-$K\alpha$-Strahlung zur Untersuchung der einzelnen Schichten eines Wolframdrahtes. Die Absorption dieser Strahlung in Wolfram ist nämlich so groß, daß nur eine äußerste Schicht von rund 10 μ Dicke untersucht wird.

*** Siehe diesbezüglich auch § 12.

**** ZS. f. Phys. **45**, 633, 1927.

schaften sich nicht geändert haben, im Widerspruch mit der oben ausgesprochenen Erwartung.

§ 3. Im Hinblick auf die Wichtigkeit dieser Frage wurde der Versuch von Becker in einer etwas ausführlicheren Form wiederholt, in der Absicht, mittels Ausphotometrierung der Dublettlinien die eventuellen Änderungen in der Linienverbreiterung des gezogenen Wolframdrahtes vor und nach dem Abätzen so gut wie möglich „quantitativ" festzustellen, genau wie dies in der vorigen Arbeit versucht wurde. Bei dieser Arbeit hatte es sich nämlich herausgestellt, daß es öfters schwer ist nur mit bloßem Auge* zu entscheiden, ob ein bestimmtes Dublett bedeutend „schärfer" ist als ein anderes, oder nicht.

Die Untersuchung wurde nicht nur für Einkristalldraht, sondern auch für kaltgezogenen polykristallinischen Wolframdraht durchgeführt. Auch beim Abätzen eines solchen Drahtes bleibt, nach Geiss und van Liempts Messungen, der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes praktisch unverändert. Beobachtungen bezüglich einer eventuellen Änderung der Linienverbreiterung beim Abätzen eines polykristallinischen Wolframdrahtes sind unseres Wissens nicht beschrieben worden. Gleichzeitig wurde beabsichtigt, auch für diesen Fall festzustellen, ob eine eventuelle Änderung in der Linienverbreiterung beim Abätzen auf irgendwelche Weise mit dem zonenartigen Aufbau der Textur hartgezogener Drähte zusammenhängt, wie dieser von E. Schmid und G. Wassermann klargelegt ist.

§ 4 und 5. Untersuchungsmethode.

§ 4. Die Untersuchungsmethode war dieselbe wie die in der vorigen Arbeit für die Bestimmung der Linienverbreiterung von geglühten Wolframdrähten beschriebene (l. c. S. 694). Wie dort wurden die Drähte in der Achse einer Debye-Scherrerschen-Präzisionskamera** (mit 5,9 cm Radius), deren Spalt aus zwei parallelen Kupferblöcken bestand, immer auf dieselbe Weise eingespannt. Die Spaltbreite war in den beiden Versuchsreihen (kaltgezogener Einkristalldraht bzw. Vielkristalldraht) nicht genau dieselbe (0,4 bzw. 0,3 mm), und ein wenig größer als die früher verwendete (0,27 mm). Von jeder Aufnahme wurde eine bestimmte Reflexion [(321) im Falle der Einkristalldrähte, (321) und (400) im Falle des polykristallinischen Drahtes] mittels des Mollschen Mikrophotometers photometriert,

* In Beckers Arbeit ist nicht angegeben, ob die Dublettlinien photometriert wurden.

** A. E. van Arkel, Physica **6**, 64, 1926.

und die „Schärfe“ U der Dublette genau wie früher unter Berücksichtigung der Schleierschwärzung und unter Zuhilfenahme einer experimentell ermittelten Intensitätsschwärzungskurve aus den erhaltenen Photogrammen abgeleitet (l. c. S. 695 bis 698).

§ 5. Die Herstellung der Aufnahmen gibt zu einigen Bemerkungen Anlaß. Die Präzisionskamera war derart konstruiert, daß nur ein 5 mm breiter Streifen im Äquator des Films beleuchtet wurde. Dies ist darum wichtig, weil demzufolge von selbst die Interferenzlinien auf den verschiedenen Filmen immer auf korrespondierenden Stellen photometriert wurden. Nun geht jedoch aus Beckers Arbeit, und auch aus dem im folgenden mitgeteilten (§ 13) hervor, daß ein gezogener Pintschdraht bei Bestrahlung mit monochromatischen Röntgenstrahlen im allgemeinen eine Debye-Scherreraufnahme liefert mit nur Teilstücken von Interferenzkreisen, welche in ihrer Verteilung bezüglich der horizontalen oder vertikalen Mittellinie des Films keinerlei Symmetrie aufweisen. Dies ist auch zu erwarten, da die Ziehstruktur eines Einkristalldrahtes durch die Ausgangslage des ursprünglichen Kristallgitters und die Deformation bestimmt wird.

Im Zusammenhang mit der obenerwähnten Konstruktion der Kamera ist also klar, daß eine willkürliche mit dieser Kamera hergestellte Debye-Scherreraufnahme eines in der Achse der Kamera eingespannten gezogenen Pintschdrahtes sehr gut keine (321)-Reflexion aufweisen kann. In der Tat war dies öfters der Fall; es wurde dann der Draht ein wenig um seine Achse gedreht und wieder eine Aufnahme hergestellt. So wurden schließlich von ein und demselben Draht mehrere Aufnahmen mit (321)-Dubletten erhalten, welche mit verschiedenen „Einstellungen“ des Drahtes korrespondierten. Dasselbe gilt auch für die Aufnahmen der abgeätzten Drähte. Weil aber die Textur in den verschiedenen Zonen eines gezogenen Drahtes verschieden ist (siehe § 13), waren die Einstellungen der abgeätzten Drähte nicht notwendig dieselben wie die der ursprünglichen Drähte vor dem Abätzen.

Bei der Untersuchung des gezogenen Vielkristalldrahtes war es natürlich nicht nötig, einen bestimmten Draht in mehreren Einstellungen aufzunehmen. Ein derartiger Draht zeigte jedoch nach starkem Abätzen eine so ausgesprochene Ziehstruktur* mit [110] als Faserachse (siehe § 13), daß die Aufnahmen (zufolge der obenerwähnten Konstruktion der Kamera) in diesem Falle keine oder nur eine sehr schwache (321)-Reflexion ergaben,

* Die Struktur von gezogenem Wolframvielkristalldraht wurde bestimmt von H. C. Burger, Physica **1**, 214, 1921, und von M. Ettisch, M. Polanyi und K. Weissenberg, ZS. f. Phys. **7**, 181, 1921. Die Faserachse ist [110].

dagegen eine relativ starke (400)-Reflexion. Darum wurden von den Aufnahmen des polykristallinischen Drahtes die Dubletten dieser beiden Reflexionen photometriert.

§ 6 und 7. Versuche mit gezogenen Einkristalldrähten (Pintschdrähten).

§ 6. Allgemeines. Wie bei dem Versuch von Becker wurde von Pintschdrähten von 300 μ Dicke ausgegangen, welche auf 200 μ gezogen wurden. Im ganzen wurden drei Drähte untersucht, die im folgenden als A, B und C unterschieden werden. Die Ziehtemperatur war für die drei Drähte verschieden, nämlich rund 200° C für Draht A, rund 500° C für B und rund 800° C für C*. Auf diese Weise gelangten Drähte zur Untersuchung, welche im Ausgangsstadium in verschiedenem Grade deformiert waren.

Von jedem gezogenen Draht wurden, wie schon in § 5 gesagt, mehrere Aufnahmen gemacht; dann wurden die Drähte auf verschiedene Dicken abgeätzt (variierend zwischen 185 μ und 60 μ) und wiederum aufgenommen. Von den Filmen wurde endlich die Schärfe des (321)-Dubletts bestimmt.

Für jeden Draht sind alle erhaltenen Dublettschärfen U samt ihren Mittelwerten für jede untersuchte Drahtdicke in einer Tabelle und in einer korrespondierenden Figur zusammengestellt. Überdies sind jedesmal einige der Dublette sowie Abzüge der diesbezüglichen Photogramme reproduziert**.

§ 7. Versuchsergebnisse. Bei der Betrachtung der reproduzierten Photogramme und Dublette zeigt sich als erste auffallende Tatsache, daß die individuellen Werte der Dublettschärfen für die Aufnahmen ein und desselben Drahtes (welche also mit verschiedenen „Einstellungen“ des Drahtes korrespondieren, siehe § 5) bedeutende Unterschiede aufweisen können. Besonders deutlich zeigen dies die Fig. 4 und 5. (a), (b), (c) und (d) sind alle Dublette des nichtabgeätzten Drahtes, (a) und (b) waren sogar auf demselben Film vorhanden (links und rechts vom Durch-

---

* Ein bei Zimmertemperatur gezogener Draht ist nicht untersucht worden.

** Bezüglich der Figuren mit Photogrammen ist folgendes zu bemerken: Die dick ausgezogene Linie ist die Null-Linie (Photometerausschlag Null, d. h. Schwärzung unendlich). Für die reproduzierten Photogramme kann man also das Verhältnis der Schwärzungen (U') im Maximum und Minimum (evtl. Maximum und Biegepunkt, vgl. frühere Arbeit S. 695 bis 698) aus den Figuren berechnen. Um die dazugehörigen U-Werte (Intensitätsverhältnis) zu finden, ist die Kenntnis des absoluten Wertes der Schleierschwärzung für jedes Photogramm erforderlich (siehe § 4). Auf die Mitteilung der hierzu nötigen Daten wurde jedoch verzichtet.

stoßpunkt der Primärstrahlen). Man sieht hier, daß ein bestimmter Draht unter Umständen sowohl zu einem verwaschenen (*a*) wie zu einem gespaltenen Dublett (*b, c, d*) Anlaß geben kann. Auch bei den anderen Drähten wurden öfters derartige ziemlich große Schärfenunterschiede gefunden. Die Frage, inwiefern die Differenzen in den *U*-Werten bei verschiedenen Einstellungen ein und desselben Drahtes innerhalb der experimentellen Versuchsfehler gelegen sind, oder ob noch ein anderer Grund dafür vorhanden ist, muß offen bleiben. Sicher können den berechneten *U*-Werten als eine Folge des öfters sehr ungleichmäßigen, zickzackförmigen Verlaufs der Photometerkurven Fehler anhaften, welche in

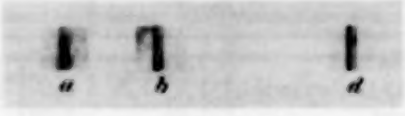


Fig. 1.

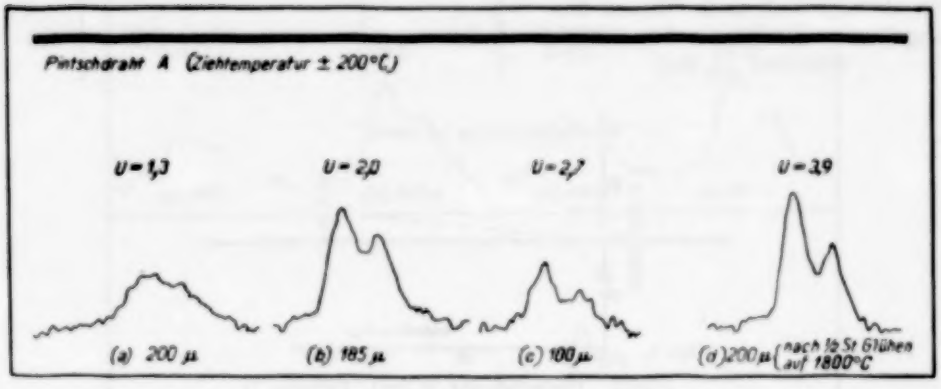


Fig. 2.

Fig. 1 und 2. Pintschdraht *A* (gezogen von 300 μ auf 200 μ bei ± 200° C). Änderung in der Schärfe der (321)-Reflexion des Kupfer-$K\alpha$-Dubletts beim Abätzen und Glühen. Dublette und Photogramme *.

bestimmten Fällen, besonders bei den stark gespaltenen Dubletten, größer sein können als 10%. Gleichzeitig aber muß die Möglichkeit im Auge behalten werden, daß ein Draht beim Ziehen nicht ringsum gleichmäßig deformiert wird. Bei verschiedenen Einstellungen, welche sich nur darin unterscheiden, daß ein und derselbe Draht bei gleicher Achsenlage an verschiedenen Stellen seiner Peripherie getroffen wird, ist es dann von vornherein nicht ausgeschlossen, daß die erhaltenen Aufnahmen einen Unterschied in der Linienschärfe aufweisen **.

* Vom Dublett *c* ist nur das Photogramm gegeben; das Dublett selbst eignete sich nicht zur Reproduktion.

** Ferner kann möglicherweise die aus § 5 zu folgernde Tatsache, daß die Lage und Verteilung der vom Primärstrahl getroffenen Kristallite (eventuell Gleit-

Wie dem aber auch sein mag, sehr wahrscheinlich können die Mittelwerte der gefundenen Dublettschärfen als maßgebend für die mittlere Deformation der betreffenden Zonen angesehen werden.

Pintschdraht *A*. Bei dem kältestgezogenen Pintschdraht *A* (Ziehtemperatur $\pm 200^0$ C) zeigt sich (Tabelle 1 und Fig. 1 bis 3), daß in der Tat die Dublettschärfe beim Abätzen zunimmt*.

Tabelle 1. Pintschdraht *A*.
Zusammenstellung der gemessenen Dublettschärfen (U-Werte).

Drahtdicke in μ	200	Abgeätzt auf 185	Abgeätzt auf 150	Abgeätzt auf 100
„Schärfe" U des Kupfer-$K\alpha$-Dubletts [(321)-Reflexion]. Ungeglühter Draht	1,3 1,3 1,3 } **1,3**	2,0[5] 2,0 1,9[5] } **2,0**		3,0 2,7 2,3 2,0 } **2,5**
Wie oben, jedoch nach Glühen des unabgeätzten Drahtes auf $\pm 1800^0$ C während $^1/_2$ Std.	3,9		3,2	4,2

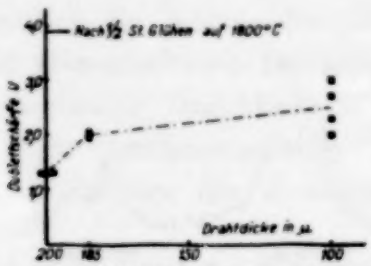


Fig. 3. Pintschdraht *A* (vgl. Tabelle 1).

Beckers Versuch (§ 2) wird hier also bestätigt insofern, daß der nicht abgeätzte Draht ein verwaschenes Dublett gibt (Fig. 1 und 2, *a*; $U = 1{,}3$), während der auf 185 μ abgeätzte Draht eine deutliche Spaltung aufweist (Fig. 1 und 2, *b*; $U = 2{,}0$). Es genügt schon das Abätzen einer sehr dünnen äußersten Schicht von 10 bis 15 μ, um den Effekt zum Vorschein kommen zu lassen (Becker ätzte den Draht um 45 μ ab). Beim weiteren

pakete: Becker, l. c.) auf der Drahtoberfläche, welche eben für die betrachtete Reflexion günstig gelegen sind, nicht bei allen Einstellungen eines gezogenen Einkristalldrahtes dieselbe ist, Unterschiede zwischen den Einzelwerten der Dublettschärfen ein und desselben Drahtes verursachen (siehe auch § 9).

* Wie aus Fig. 2 und Fig. 5 hervorgeht, korrespondiert $U = \pm 1{,}3$ mit einem „Dublett", das schon kein eigentliches Minimum mehr aufweist. Eine größere Linienverbreiterung (welche sehr gut möglich ist) kann bei den geltenden Versuchsbedingungen (Spaltbreite usw.) durch die hier als Dublettschärfe definierte Größe U der (321)-Reflexion nicht mehr zum Ausdruck gebracht werden. U ist in diesem Gebiet also nur für ein Schärferwerden der Linien empfindlich.

Fig. 4.

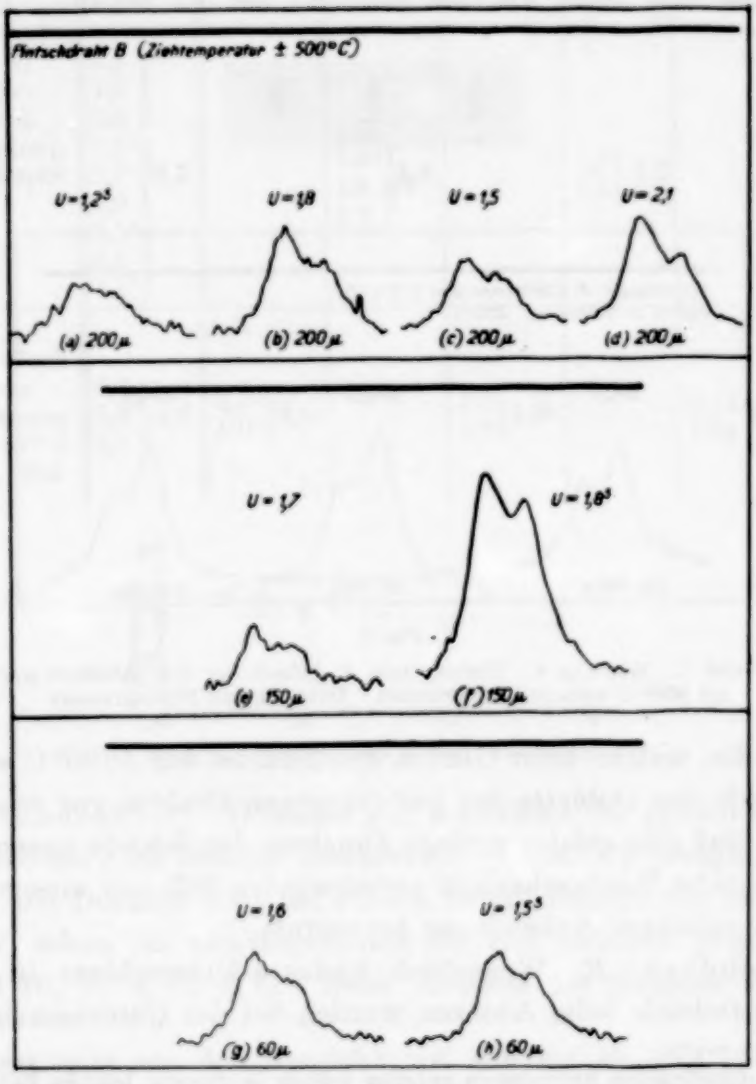


Fig. 5.

Fig. 4 und 5. Pintschdraht *B* (gezogen von 300 µ auf 200 µ bei ± 500° C). Wie Fig. 1 und 2. Dublette und Photogramme.

Abätzen des Drahtes nimmt die Dublettschärfe im Mittel augenscheinlich noch zu bis $U = \pm 2{,}5$ (Fig. 2, *c*, ferner Tabelle 1 und Fig. 3)*.

Um jedoch einen Eindruck zu bekommen, inwiefern die gefundene „Verschärfung" des Dubletts vollkommen ist, wurde ein Teil des kaltgezogenen, nichtgeätzten Drahtes während $^1/_2$ Stunde auf $\pm$ 1800° C geglüht (im Vakuum). Das Dublett auf einer Aufnahme dieses geglühten Drahtes zeigt Fig. 1, *d*; schon bei bloßer Betrachtung des Dubletts sieht man, daß es wesentlich mehr gespalten ist als die Dublette des ungeglühten Drahtes, sowohl im nichtabgeätzten wie im abgeätzten Zustand. Auch die korrespondierenden Photogramme (Fig. 2) zeigen den Unterschied sehr deutlich; die Schärfe U des Dubletts *d* ist 3,9. Während also zwar die Dublettschärfe beim Abätzen zunimmt, ist die Zunahme beträchtlich

Fig. 6.

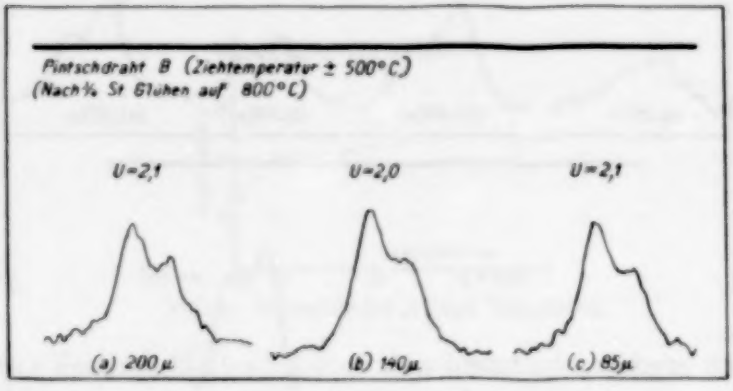


Fig. 7.

Fig. 6 und 7. Wie Fig. 4: Pintschdraht *B*, jedoch vor dem Abätzen geglüht auf 800° C während $^3/_4$ Stunden. Dublette und Photogramme.

kleiner als die, welche beim Glühen des Drahtes auf 1800° C stattfindet. Die Unschärfe des Dubletts des kaltgezogenen Drahtes vor dem Abätzen ist eben so, daß eine relativ geringe Zunahme der Schärfe augenscheinlich die ursprüngliche Verwaschenheit verschwinden läßt und eine mit bloßem Auge schon sichtbare Aufspaltung hervorruft.

Pintschdraht *B*. Wesentlich kleinere Unterschiede in der mittleren Dublettschärfe beim Abätzen wurden bei der Untersuchung des bei

* Die betreffenden Aufnahmen zeigten jedoch in diesem letzten Fall nur kurze Teilstücke von den (321)-Interferenzlinien, was eine einwandfreie Photometrierung erschwerte.

etwas höherer Temperatur (+ 500° C) gezogenen Pintschdrahtes *B* gefunden. Hier sind zwar die Dublette des abgeätzten Drahtes (z. B. Fig. 4 und 5, *e*, *f*, *h*) hinsichtlich einiger Dublette des nichtabgeätzten Drahtes (z. B. Fig. 4 und 5, *a*) schärfer, hinsichtlich anderer dagegen (z. B. Fig. 4 und 5, *d*) sind sie mehr verwaschen. Wie aus Tabelle 2 und Fig. 8 hervorgeht, ändert sich beim Abätzen dieses Drahtes die mittlere Dublettschärfe nur unbedeutend*.

Tabelle 2. Pintschdraht *B*.
Zusammenstellung der gemessenen Dublettschärfen (*U*-Werte).

Drahtdicke in μ	200	Abgeätzt auf					
		165	150	140	100	85	60
„Schärfe" *U* des Kupfer-$K\alpha$-Dubletts [(321)-Reflexion]. Ungeglühter Draht	2,1 1,8 1,8 1,7⁵ 1,7 1,6 1,5⁵ 1,5 1,2⁵ } **1,7**		1,9 1,8⁵ 1,7 1,7 } **1,8**		1,9 1,5 } **1,7**		1,6 1,5⁵ } **1,6**
Wie oben, jedoch nach Glühen des unabgeätzten Drahtes auf 800° C während ¾ Std.	2,3 2,2 2,1 } **2,2**	2,1⁵ 1,9 } **2,0⁵**		2,0 1,9 } **1,9⁵**		2,1 1,9 } **2,0**	

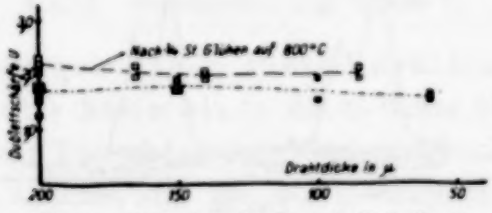


Fig. 8. Pintschdraht *B* (vgl. Tabelle 2).

Pintschdraht *C*. Dasselbe gilt schließlich im großen und ganzen auch für den bei noch höherer Temperatur (+ 800° C) gezogenen Pintschdraht *C*. Die Dublette sind bei diesem Draht, zufolge der höheren Ziehtemperatur, schon im nichtabgeätzten Zustand sichtbar gespalten (z. B. Fig. 9 und 10, *a*; $U = 2{,}3$). Beim Abätzen des Drahtes treten zwar

* Ferner geht aus dem Vergleich mit den für die geglühten Pintschdrähte *A* und *C* (siehe weiter unten) gefundenen Dublettschärfen hervor, daß das am meisten gespaltene Dublett (Fig. 4 und 5, *d*; $U = 2{,}1$) auch in diesem Falle noch weit unter der Maximalspaltung bleibt.

Änderungen in der Dublettschärfe auf (die Einzelwerte variieren zwischen 1,8 und 2,5: siehe Tabelle 3 und Fig. 11), die gefundenen Unterschiede in den Mittelwerten sind aber relativ klein. Daß auch hier die Dublettschärfe bedeutend kleiner bleibt als die, welche beim ungestörten Gitter unter denselben Versuchsbedingungen gefunden sein würde, wurde auch für diesen Draht an Aufnahmen von geglühten Drahtstücken festgestellt;

Fig. 9.

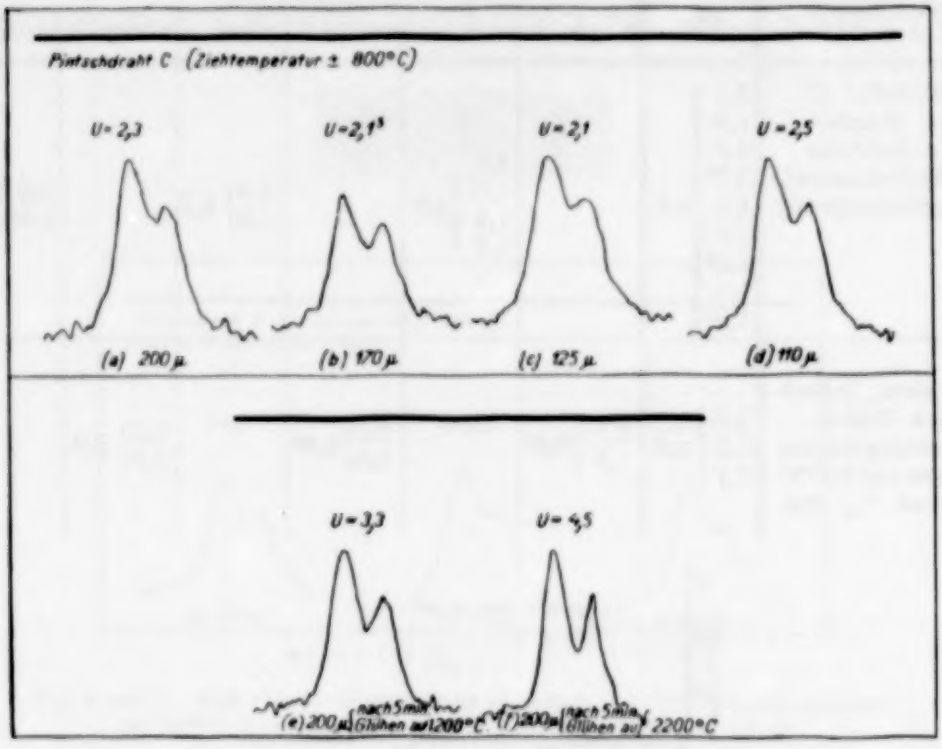

Pintschdraht C (Ziehtemperatur ± 800° C)
U = 2,3
U = 2,1⁵
U = 2,1
U = 2,5
(a) 200 μ
(b) 170 μ
(c) 125 μ
(d) 110 μ
U = 3,3
U = 4,5
(e) 200 μ nach 5 min Glühen auf 1200° C
(f) 200 μ nach 5 min Glühen auf 2200° C

Fig. 10.

Fig. 9 und 10. Pintschdraht *C* (gezogen von 300 μ auf 200 μ bei ± 800° C). Wie Fig. 1 und 2. Dublette und Photogramme.

Fig. 9 und 10, *a*, *b*, *c*, *d* zeigen Dublette des nichtgeglühten Drahtes vor und nach dem Abätzen (mit $U = 2{,}3$ bzw. $2{,}1^5$, 2,1 und 2,5); nach Glühen des nichtabgeätzten Drahtes auf 1200° C bzw. 2200° C während 5 Minuten wurden auf den Aufnahmen die Dublette *e* ($U = 3{,}3$) bzw. *f* ($U = 4{,}5$) erhalten, die wiederum (wie bei Draht *A*) wesentlich schärfer sind als die des ungeglühten Drahtes im ungeätzen oder geätzen Zustand.

Aus dem Obenstehenden geht also hervor, daß unter bestimmten Umständen zwar Änderungen in der Dublettschärfe

Tabelle 3. Pintschdraht *C*.
Zusammenstellung der gemessenen Dublettschärfen (*U*-Werte).

Drahtdicke in μ	200	Abgeätzt auf					
		170	150	145	125	110	100
„Schärfe" *U* des Kupfer-*K* α-Dubletts [(321)-Reflexion]. Ungeglüht. Draht.	2,5 2,4 } **2,4** 2,3	2,1⁵ 1,9⁵ } **2,0⁵**		2,0	2,1 1,8 } **1,9⁵**	2,5 2,1 } **2,3**	
Wie oben, jedoch nach Glühen des unabgeätzten Drahtes auf $\pm$ 1200° C während 5 Min.	3,7 3,3 } **3,3** 3,0						
Wie oben, Glühtemperatur jedoch $\pm$ 2200° C	4,5 4,1		4,3				3,3

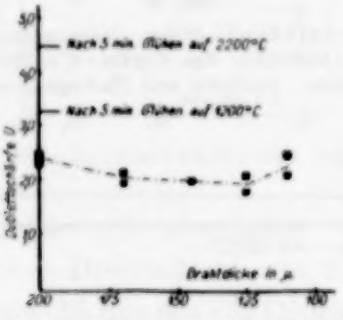


Fig. 11. Pintschdraht *C* (vgl. Tabelle 3).

beim Abätzen von gezogenen Pintschdrähten auftreten, daß diese jedoch relativ klein sind: die *U*-Werte bleiben im Falle des bei 800° C gezogenen Pintschdrahtes *C* bedeutend unter denen des auf 1200° C geglühten Drahtes, die der bei niedrigeren Temperaturen gezogenen Drähte *B* und *A* im Mittel sogar unter denen des Drahtes *C*.

§ 8. Versuche mit gezogenem Vielkristalldraht. Allgemeines und Versuchsergebnisse. Die beim Abätzen von Pintschdrähten gefundenen Ergebnisse gelten im großen und ganzen auch für Vielkristalldraht. Der zur Untersuchung verwendete Draht von 300 μ ursprünglicher Dicke war bei ungefähr 900° C gezogen worden. Teilstücke dieses Drahtes wurden abgeätzt auf 280, 200 und 100 μ und von all diesen Drähten Aufnahmen gemacht. Es wurden die (321)- und die (400)-Reflexionslinien photometriert (siehe § 5). Die aus den Photogrammen abgeleiteten Dublettschärfen sind zusammengestellt in Tabelle 4 und Fig. 15

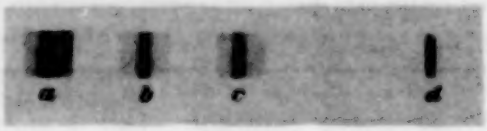


Fig. 12.

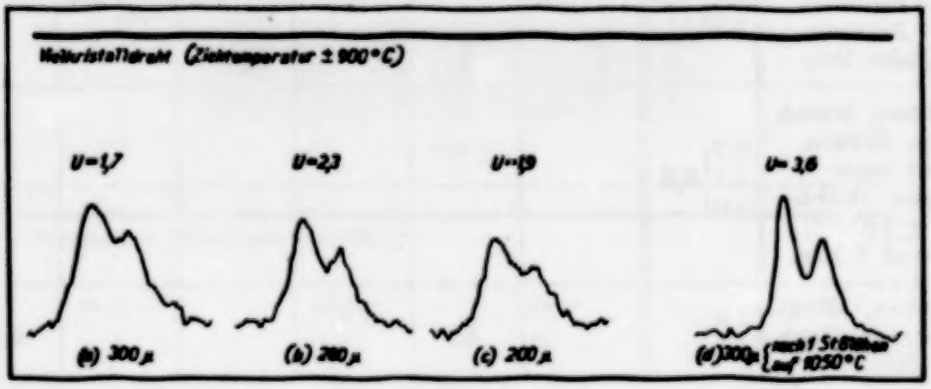


Fig. 13.

Fig. 12 und 13. Vielkristalldraht (300 μ, Ziehtemperatur ± 900° C). Änderung in der Schärfe der (321)-Reflexion des Kupfer-$K\alpha$-Dubletts beim Abätzen und Glühen. Dublette und Photogramme.

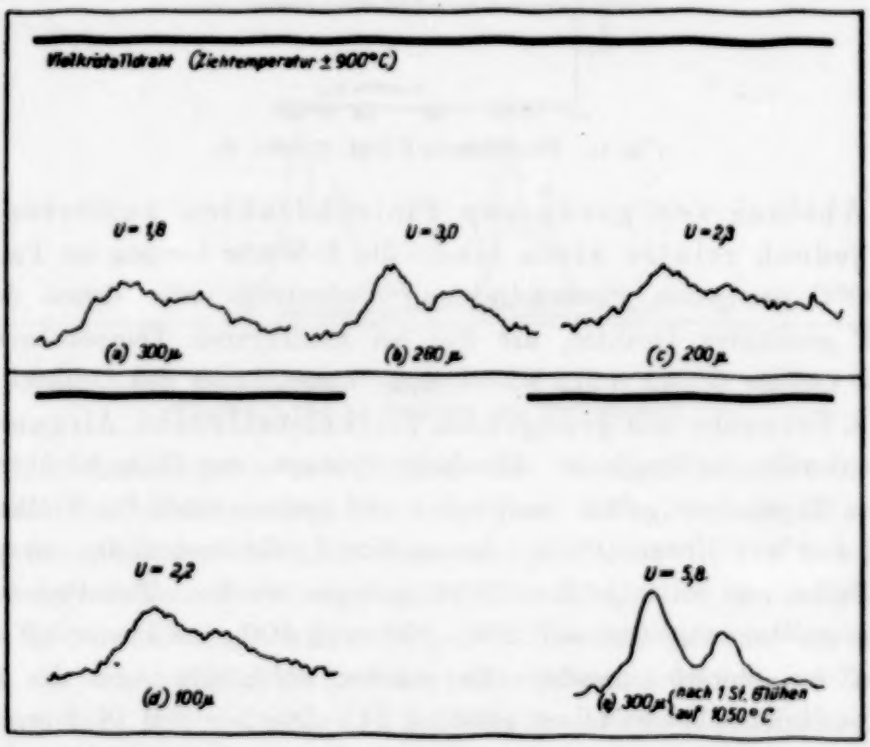


Fig. 14. Wie Fig. 13: Vielkristalldraht, jedoch (400)-Reflexion.

Tabelle 4. Vielkristalldraht. Zusammenstellung der gemessenen Dublettschärfen (U-Werte): (321)-Reflexion.

Drahtdicke in μ	300	Abgeätzt auf 280	Abgeätzt auf 200
„Schärfe" U des Kupfer-$K\alpha$-Dubletts [(321)-Reflexion]. Ungeglühter Draht	1,8 1,7⁵ 1,7 1,7 1,6 1,4 } **1,6⁵**	2,5 2,3 2,0⁵ 2,0 } **2,2**	1,9⁵ 1,9⁵ 1,9 1,7 } **1,9**
Wie oben, jedoch nach Glühen des unabgeätzten Drahtes auf 1050° C während 1 Std.	3,6 3,3 2,7 2,6 } **3,1**		

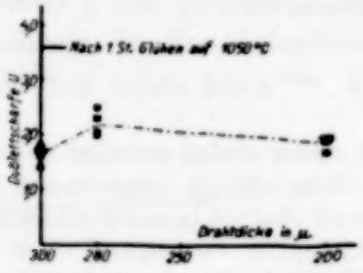


Fig. 15. Vielkristalldraht (vgl. Tabelle 4).

bzw. Tabelle 5 und Fig. 16. Als eine interessante Tatsache zeigt sich, daß Abätzen einer äußersten Drahtschicht von 20 μ Dicke schon genügt, um die Dublettschärfe [sowohl die des (321)- wie die des (400)-Dubletts] zu vergrößern. Die Verschärfung ist, wie Fig. 12 zeigt, schon mit bloßem Auge zu erkennen: (*a*) bezieht sich auf den nichtabgeätzten Draht (300 μ), (*b*) auf denselben Draht nach Abätzen auf 280 μ. Auch die Photogramme (Fig. 13 und 14) lassen den Schärfeunterschied deutlich erkennen. Zur weiteren Illustrierung sind in Fig. 17 noch die Interferenzlinien (321) (links) und (400) (rechts) einer Aufnahme eines 500 μ-Wolframvielkristalldrahtes (*a*) und desselben Drahtes nach Abätzen auf 485 μ (*b*) reproduziert; auch hier ist der Unterschied sehr deutlich. In dieser Hinsicht gleicht also der Vielkristalldraht dem kältestgezogenen Pintschdraht A (siehe oben § 7). Wie die Tabellen 4 und 5 und die Fig. 15 und 16 zeigen, nimmt beim weiteren Abätzen die Dublettschärfe wieder ab (siehe auch die Dublette und Photogramme Fig. 12 und 13, *c* und Fig. 14, *c*, *d*).

Obgleich die Dublettschärfe sich beim Abätzen des Vielkristalldrahtes ändert, sind jedoch auch hier, wie bei den Pintschdrähten, die

Tabelle 5. Vielkristalldraht. Zusammenstellung der gemessenen Dublettschärfen (U-Werte): (400)-Reflexion.

Drahtdicke in μ	300	Abgeätzt auf 280	Abgeätzt auf 200	Abgeätzt auf 100
„Schärfe" U des Kupfer-$K\alpha$-Dubletts [(400)-Reflexion]. Ungeglühter Draht	2,1 2,0 1,9 1,9 1,8[5] 1,8 } 1,9	3.0 2,7[5] 2,7[5] 2,2[5] } 2,6	2,3 2,3 2,3 2,2 } 2,3	2,2 2,0 2,0 1,9 } 2,0
Wie oben, jedoch nach Glühen des unabgeätzten Drahtes auf 1050° C während 1 Std.	5,8			

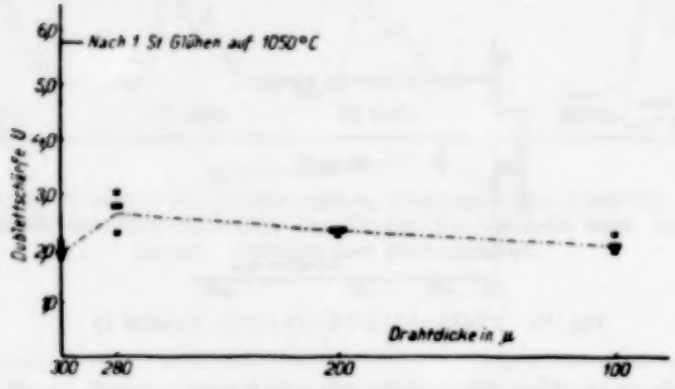


Fig. 16. Vielkristalldraht, jedoch (400)-Reflexion (vgl. Tabelle 5).

auftretenden Schärfeänderungen relativ klein im Vergleich zu der überhaupt möglichen Zunahme der Schärfe. Dies geht aus einer Aufnahme des bloß auf $\pm$ 1050° C während einer Stunde geglühten (nichtabgeätzten)

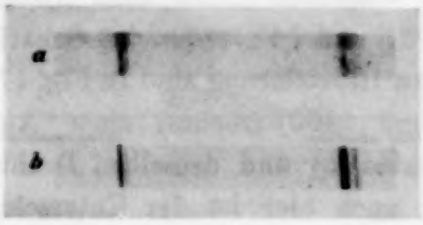


Fig. 17. Vielkristalldraht (500 μ). Änderung in der Schärfe der (321)- und (400)-Reflexion des Kupfer-$K\alpha$-Dubletts beim Abätzen einer äußersten Schicht von 10 bis 20 μ Dicke. (a): nichtabgeätzt (500 μ). (b): nach Abätzen auf 485 μ.

Drahtes hervor. Diese Aufnahme zeigte ein (321)-Dublett mit $U = 3{,}6$ * (Fig. 12 und 13, d) und ein (400)-Dublett mit $U = 5{,}8$ (Fig. 14, e *).

* Die U-Werte dieser Dublette können bei den geltenden Versuchsbedingungen für diesen Draht noch viel größer werden, wenn die Gitterstörung kleiner wird.

§ 9 und 10. Einfluß der Drahtdicke auf die Dublettschärfe.

§ 9. Bevor aus den Versuchsergebnissen Schlußfolgerungen über etwaige Unterschiede in der Gitterstörung zwischen den verschiedenen Drahtzonen* abgeleitet werden können, muß die Frage erwogen werden, inwiefern die Abnahme der Drahtdicke zufolge des Abätzens einen Einfluß auf die Dublettschärfe hat**. Insbesondere ist es nötig festzustellen, ob bei den geltenden Versuchsbedingungen aus gleicher Dublettschärfe gefolgert werden kann, daß die korrespondierenden Gitterdeformationen im Mittel gleich groß sind. Eine Untersuchung dieser Frage bietet Schwierigkeiten. Weil sich nämlich die Textur der Drähte beim Abätzen ändert (siehe weiter unten § 12 und § 13) und die Verteilung und Lage der Kristallite auf der Drahtoberfläche, welche eben für die Reflexion des Cu-Kα-Dubletts gegen (321) evtl. (400) günstig gelegen sind, auf die Intensitätsverteilung in den Interferenzlinien (und so auf die Dublettschärfe) einen Einfluß haben kann***, würde es für eine einwand-

---

* In der schon zitierten früheren Arbeit wurde der Standpunkt vertreten, daß der Maximalwert der Spannungen, welche nach einer Deformation im Gitter zurückbleiben, für ein bestimmtes Material für jede Temperatur durch die Elastizitätsgrenze des Materials bei dieser Temperatur festgelegt wird. In den verschiedenen Zonen eines gezogenen Drahtes kann die durch die Kaltbearbeitung hervorgerufene Spannungsverteilung solcher Art sein, daß die in kleinsten Bereichen wirksamen Spannungen im Mittel in der einen Zone mehr unter dem Maximalwert liegen als in einer anderen Zone. Die durch die Spannungsverteilung bedingte Gitterstörung kann also auch in den verschiedenen Zonen verschieden sein (siehe ferner § 12).

** Vgl. H. Möller und A. Reis, Über die Beschaffenheit der Interferenzlinien bei Röntgenaufnahmen an vielkristallinem Material, ZS. f. phys. Chem. (A) **139**, 425, 1928; (B) **2**, 317, 1929.

*** Aus diesem Grunde kann der gesuchte Einfluß der Drahtdicke nicht einwandfrei aus Aufnahmen von z. B. mit Wolframpulver gefüllten Röhrchen von verschiedenem Durchmesser (abgesehen von der Schwierigkeit, derartige Röhrchen von 100 μ innerem Durchmesser herzustellen) abgeleitet werden. Auch der folgende Versuch gibt keine einwandfreie Lösung der Frage: Bekanntlich (U. Dehlinger, l. c.) zeigt Aluminium keine Linienverbreiterung, auch nicht nach starker Bearbeitung. Es wurden jetzt unter genau denselben Versuchsbedingungen, wie sie für die Wolframdrähte galten, Aufnahmen von gezogenen Aluminiumdrähten von 300 μ, 200 μ und 100 μ Durchmesser gemacht und das (422)-Dublett photometriert [$\Theta_{(422)}$ (Cu-$K\alpha$-Strahlung) für Aluminium ist 68,8°, während $\Theta_{(321)}$ für Wolfram 65° ist.] Eventuelle Unterschiede in der Schärfe dieses Dubletts auf den Aufnahmen der verschiedenen Aluminiumdrähte würden Unterschieden der Drahtdicke entsprechen, weil etwaige Unterschiede in der mittleren Größe der Gitterstörung offenbar keinen Einfluß auf die Dublettschärfe haben würden. Es stellte sich heraus, daß die Schärfe des Dubletts für den 200 μ-Draht ein wenig größer war als im Falle der 300 μ- und 100 μ-Drähte. Die Größenunterschiede waren jedoch derart, daß, wenn sie auf die Untersuchung der Wolframdrähte angewendet werden könnten, die in

freie Untersuchung notwendig sein, neben den untersuchten Drahtreihen dieselben Drahtreihen unter übrigens genau denselben Versuchsbedingungen zu untersuchen, jedoch nachdem in jedem Draht die Gitterstörungen zum Verschwinden gebracht worden sind. Um dies zu erreichen, müssen die Drähte auf sehr hoher Temperatur geglüht werden. Die Interferenzlinien der geglühten Drähte werden jedoch so scharf, daß die aus den Photogrammen abgeleiteten U-Werte bedeutende Unterschiede untereinander aufweisen*. Die „numerische" Beziehung zwischen der hier als Dublettschärfe definierten Größe U und der „Größe" der korrespondierenden Gitterstörung ist jedoch nicht bekannt. Demzufolge ist es nicht ohne weiteres anzugeben, wie große Schwankungen in den U-Werten der beiden Versuchsreihen (also bei verschiedenen mittleren Werten der Dublettschärfe) als gleichwertig betrachtet werden müssen. Versuche, die in diesem Sinne ausgeführt wurden, haben dann auch keine endgültige Antwort auf die Frage eines eventuellen Einflusses der Drahtdicke an und für sich auf die Dublettschärfe geben können. Dies möge hervorgehen aus einem Vergleich der untersten Reihen der Tabellen 1 und 3, wo einige Einzelwerte der beim Abätzen der geglühten Pintschdrähte A und C gemessenen Dublettschärfen zusammengestellt sind.

§ 10. Es kann jedoch folgender experimenteller Grund angeführt werden, der es wahrscheinlich macht, daß für die hier untersuchten Drähte gleiche mittlere Dublettschärfe mit ungefähr gleicher mittlerer Gitterstörung korrespondiert. Wie nämlich aus Tabelle 2 und Fig. 8 hervorgeht, ändert sich beim Abätzen des gezogenen Pintschdrahtes B (Ziehtemperatur $\pm$ 500°C) die Dublettschärfe nur unbedeutend. Es wurde jetzt ein Stück dieses Drahtes vor dem Abätzen während $^3/_4$ Stunden bei 800° C geglüht, also bei einer Temperatur, welche nur relativ wenig über der Ziehtemperatur gelegen war. Auch von diesem geglühten Drahtstück wurden sowohl in unabgeätztem Zustand wie nach Abätzen auf verschiedene Dicken Aufnahmen gemacht und die Dublettschärfen bestimmt: die gefundenen Werte sind mit denen des ungeglühten Drahtes ebenfalls zusammengestellt in Tabelle 2 und Fig. 8 (drei dieser Dublette sind in Fig. 6 reproduziert, die diesbezüglichen Photogramme in Fig. 7). Es zeigt sich jetzt, daß die Schärfen der Dublette des geglühten Drahtes im Mittel ein

---

den § 11 bis 13 aus den Versuchsergebnissen abgeleiteten Schlußfolgerungen im Prinzip gültig bleiben würden.

* Überdies treten öfters (bei den Vielkristalldrähten schon beim Glühen auf 1200° C) Punkte in den kontinuierlichen Linien auf, was eine einwandfreie Photometrierung vollkommen unmöglich macht.

wenig höher sind als die des ungeglühten Drahtes, und zwar so, daß die „Verschärfung" für alle Drahtdicken von ungefähr derselben Größenordnung ist. Diese Tatsache macht es unwahrscheinlich, daß die mittlere Gitterdeformation der Kernzone in diesem Falle viel kleiner oder viel größer ist als die der Randzone. Im ersten Falle würde man erwartet haben, daß die Dublettschärfe des stark abgeätzten Drahtes sich gar nicht erhöht hätte, weil das Glühen bei einer Temperatur, welche nur relativ wenig höher ist als die Ziehtemperatur, die schon viel „gesundere" Kernzone wohl nicht merkbar beeinflußt haben würde. Wäre dagegen die Gitterstörung in der Kernzone viel stärker als in der Randzone, so würde man beim Glühen eben das Umgekehrte erwartet haben, nämlich eine stärkere Ausheilung der Kernzone als der Randzone. Diese würde sich wahrscheinlich durch eine größere Zunahme der Dublettschärfe des stark abgeätzten Drahtes geäußert haben.

Schließlich kann noch bemerkt werden, daß es doch ein Zufall sein würde, wenn, im Falle die Dickenabnahme und die Änderung in Gitterstörung beim Abätzen der hier untersuchten Drähte *jede für sich* eine *bedeutende* Änderung in der Dublettschärfe hervorriefe, diese beiden Änderungen sich aber in den meisten Fällen gerade ungefähr kompensierten.

Aus obenstehenden Gründen ist es wahrscheinlich, daß bei den hier geltenden Versuchsbedingungen die Dickenabnahme der Drähte die mittlere Dublettschärfe nicht wesentlich beeinflußt hat, daß also gleiche mittlere Dublettschärfe mit angenähert gleicher mittlerer Gitterstörung korrespondiert.

§ 11 bis 14. Diskussion der Versuchsergebnisse und Zusammenhang mit der zonenartigen Textur gezogener Drähte.

§ 11. Gitterstörung und Änderung des elektrischen Widerstandes. Trotz der in verschiedenen Fällen nicht unerheblichen Streuungen in den einzelnen Werten der gemessenen Dublettschärfen kann aus den Versuchsergebnissen wohl als feststehend abgeleitet werden, daß die Änderungen der Dublettschärfe beim Abätzen von gezogenem Wolfram-Ein- und -Vielkristalldraht im großen und ganzen bedeutend kleiner sind als der Unterschied der Schärfe zwischen den auf den Filmen vorhandenen Linien und den Linien, welche ein *vollkommen* undeformiertes Gitter unter gleichen Versuchsbedingungen erzeugen würde Es kann also mit großer Wahrscheinlichkeit (siehe § 9 und 10) geschlossen

werden, daß die Unterschiede in der „Größe" der Gitterstörung zwischen den verschiedenen Zonen ein und desselben Drahtes im allgemeinen relativ klein sind*.

Die Tatsache, daß Geiss und van Liempt (siehe § 2 und 3) beim Abätzen eines kaltgezogenen Pintschdrahtes und eines Vielkristalldrahtes nur unwesentliche Änderungen des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes gefunden haben, ist hiermit augenscheinlich in Übereinstimmung. Der obenerwähnte scheinbare Widerspruch zwischen ihren Resultaten und dem Versuch von Becker hängt offenbar damit zusammen (siehe die Untersuchung der Pintschdrähte *A* und *B*, § 7), daß bei einer bestimmten Dublettschärfe eine relativ kleine Änderung in der Breite der Linien die auf dem Film mit bloßem Auge wahrnehmbare Auflösung des Dubletts erheblich beeinflussen kann: eine sichtbare Aufspaltung des erst verwaschenen Dubletts nach Abätzen der Randzone darf nicht ohne weiteres als ein Zeichen für einen großen Unterschied der Gitterstörung zwischen Rand- und Kernzone betrachtet werden. Siehe ferner bezüglich dieser Frage § 14, Schlußbemerkung.

§ 12. Zusammenhang der Gitterstörung mit der zonenartigen Textur gezogener Drähte. Obgleich es, als eine Folge der ziemlich großen Versuchsfehler, welche einer photometrischen Untersuchung der in dieser Arbeit beschriebenen Art fast notwendigerweise anhaften, nicht statthaft ist, aus den Versuchsergebnissen ohne Vorbehalt etwaige tiefer gehende Schlüsse auf die Gitterstörung im Innern der untersuchten Drähte abzuleiten, ist es wohl beinahe zweifellos, daß die Zunahme in mittlerer Dublettschärfe beim Abätzen der äußersten Schicht des kältestgezogenen (bei $+ 200^0$ C) Pintschdrahtes *A*, sowie des Viel-

* Strenggenommen gilt dies natürlich nur für die verschiedenen Zonen eines Drahtes, nachdem jedesmal die mehr nach außen gelegenen Schichten durch Abätzen entfernt sind. Es kann die Frage aufgeworfen werden, inwiefern die Ergebnisse auch für den unabgeätzten Draht gelten. Es ist ja nicht notwendig, daß die Spannungsverteilung in den inneren Zonen eines Drahtes vor nnd nach der Entfernung der äußeren Schichten durch Ätzung dieselbe ist (auf diese Möglichkeit wurde von G. A. Roush, Proc. Inst. Met. Div. 1928, S. 542 hingewiesen). Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß eine Änderung in der Verteilung der in größeren Bereichen wirksamen Spannungen die Gitterstörungen stark beeinflussen wird. Jedenfalls haben Geiss und van Liempt (ZS. f. anorg. Chem. **133**, 107, 1924) bei Messingstäben keinen nennenswerten Einfluß der Änderung der über größere Gebiete wirksamen Eigenspannungen auf den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit finden können: ein kaltgezogener Messingstab und derselbe Stab, nachdem er durch Abätzen in starker Salpetersäure der Länge nach plötzlich aufgerissen war, hatten denselben Temperaturkoeffizienten.

kristalldrahtes, reell ist, und bedeutet, daß in der Tat die Gitterstörung in der Randzone der beiden Drähte größer ist als in der unmittelbar darunter gelegenen Zone (ohne daß jedoch diese letzte Zone ein vollkommen undeformiertes Gitter aufweist).

Aus der Tatsache, daß beim Vielkristalldraht die Dublettschärfe bei stärkerem Abätzen wieder abnimmt [sowohl die (321)- wie die (400)-Reflexion zeigen diesen Effekt in einem über die Versuchsfehler hinausgehenden Maße: siehe Tabelle 4 und 5, Fig. 15 und 16], könnte ferner gefolgert werden, daß in diesem Draht die Gitterstörung nach der Kernzone zu wieder zunimmt*. Dies ist in Fig. 18 schematisch wiedergegeben.

Nun hat schon Becker** für den Fall eines gezogenen Pintschdrahtes auf einen Zusammenhang zwischen der Änderung der Dublettschärfe und der Textur beim Abätzen hingewiesen. Becker hat

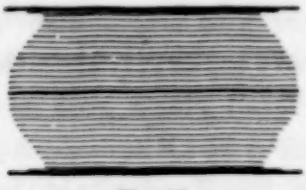


Fig. 18.
Schematische Darstellung der Gitterstörung in einem gezogenen Wolfram-Vielkristalldraht. Die Länge der Streifen gibt die mittlere „Größe" der Gitterstörung in den verschiedenen Drahtzonen an.

nämlich wahrgenommen, daß ein 300 μ-Pintschdraht, welcher auf 290 μ kaltgezogen wurde, in der Randzone eine große Häufigkeit der Gleitpakete aufwies (Debye-Scherrerdiagramm mit teilweise besetzten Interferenzringen), während nach Abätzen einer Schicht von 20 μ Dicke nur noch einige Reflexe sichtbar waren, und der Draht nach weiterem Abätzen auf 230 μ einkristallinische Natur aufwies. Die Deformation ist also in den verschiedenen Zonen des Drahtes verschiedenartig gewesen.

Es ist jetzt der Mühe wert, auch für den Fall eines gezogenen Vielkristalldrahtes die aus den Versuchsergebnissen der vorliegenden Arbeit abgeleiteten Zeichen für Unterschiede der Gitterstörung zwischen den Drahtzonen zu betrachten, im Zusammenhang mit dem zonenartigen Texturaufbau gezogener Drähte, wie dieser insbesondere von E. Schmid

---

* Jedoch kann diese letzte Schlußfolgerung, wegen der Kleinheit der Änderung der Dublettschärfe und der relativ großen Abnahme in Drahtdicke, nur mit einigem Vorbehalt gezogen werden (vgl. jedoch Fußnote *** auf S. 27).

** K. Becker, ZS. f. Phys. **42**, 222, 1927.

und G. Wassermann * für verschiedene Metalle festgestellt wurde. Die Ergebnisse ihrer diesbezüglichen Untersuchung von Kupferdraht können wie folgt zusammengefaßt werden **: In der äußersten Zone des Drahtes ist die Güte der Gleichrichtung der Kristallite, sogar bei sehr weitgehendem Kaltziehen, nur eine sehr mäßige. Es besteht dort eine große „Turbulenz" in den Kristallitlagen. Nach der Mitte des Drahtes hin nimmt die Gleichrichtung deutlich zu, in der Kernzone selbst ist sie sehr ausgesprochen. Auch die Richtung der Faserachsen ändert sich mit Annäherung an die Drahtmitte: unter einer sehr dünnen Oberflächenschicht befindet sich die Zone mit dem Maximum der Neigung der Faserachsen gegen die Drahtachse (der in dieser Zone beobachtete Neigungswinkel fällt angenähert mit dem Winkel der Ziehdüse zusammen). Beim weiteren Abätzen nimmt mit der Zunahme der Gleichrichtung die Schiefstellung wieder ab: in der Kernzone verlaufen die Faserachsen genau parallel der Längsrichtung des Drahtes. — Die Untersuchungen von Schmid und Wassermann zeigen also deutlich, daß auch in den verschiedenen Zonen eines Vielkristalldrahtes die Deformation verschiedenartig und nicht überall gleich groß gewesen ist.

Wie jetzt aus dem in § 13 Mitgeteilten hervorgehen wird, gelten die von diesen Forschern für Kupferdraht festgestellten Tatsachen im großen und ganzen auch für gezogenen Wolfram-Vielkristalldraht. Die Möglichkeit besteht also, daß die Störungen des Raumgitters, welche durch die Deformation hervorgerufen sind, in der einen Zone im Mittel größer sind als in einer anderen Zone desselben Drahtes (vgl. diesbezüglich Fußnote * auf S. 27).

Die aus der vorliegenden Untersuchung abzuleitende größere Gitterstörung in der Randzone deckt sich mit der Tatsache, daß diese Drahtschicht eine große „Turbulenz" in den Kristallitlagen aufweist, was wohl darauf deutet, daß hier eine in stark gestreuten Richtungen wirkende Deformation („Reibung" entlang der Ziehdüse) vor sich gegangen ist, und demzufolge die Gitter der Kristallite in dieser Zone am meisten gestört sind. Eben unter dieser Oberflächenschicht befindet sich eine weniger stark deformierte Zone, wo die eigentliche Deformation zufolge des Ziehens anfängt, zwar noch unter dem Einfluß der Ziehdüse [hervorgehend aus der Richtung der Faserachsen (Schmid und Wassermann, l. c.)], jedoch ohne daß die unmittelbare Reibung entlang der Düse eine Rolle spielt. Die

* E. Schmid und G. Wassermann, ZS. f. Phys. **42**, 779, 1927; ZS. f. Metallkde. **19**, 325, 1927; Naturwiss. **17**, 312, 1929.

** ZS. f. Phys. l. c. S. 791, 794.

weiter nach dem Drahtinnern zu augenscheinlich wiederum zunehmende Gitterstörung beim Vielkristalldraht könnte dahin gedeutet werden, daß bei Annäherung an die Drahtmitte zwar die Deformationsrichtung sich einer bestimmten Richtung (der des Ziehens) nähert, der Grad der Deformation aber, als eine Folge der erheblichen Zunahme in der Gleichrichtung der Kristallite, wieder größer wird*.

§ 13. Texturänderungen beim Abätzen von gezogenem Wolfram-Ein- und -Vielkristalldraht. Im Hinblick auf den besprochenen augenscheinlichen Zusammenhang zwischen Gitterstörungen und Textur in den verschiedenen Zonen eines gezogenen Drahtes ist es von Interesse zu untersuchen, inwiefern die hier untersuchten Drähte Unterschiede der Textur in ihren verschiedenen Zonen aufweisen. Zu diesem Zwecke wurden eine Anzahl Debye-Scherreraufnahmen von den Drähten vor und nach Abätzen auf verschiedene Dicken gemacht mit einer gewöhnlichen Kamera mit größerer Filmhöhe, als es bei der Präzisionskamera der Fall war, so daß längere Teilstücke von Interferenzringen auf den Filmen vorhanden waren; die Drähte wurden während der Aufnahmen nicht gedreht.

Eine Anzahl dieser Aufnahmen ist in den Fig. 19 (Vielkristalldraht), 20 (Pintschdraht *A*) und 21 (Pintschdraht *B*) reproduziert. Die Aufnahmen des Vielkristalldrahtes zeigen jetzt deutlich, daß, wie bei Kupferdraht, die Güte der Gleichrichtung der Kristallite im Innern des Drahtes (Fig. 19, *d*) erheblich besser ist als in den Randzonen (*a* und *b*)**: diese letzten weisen fast keine Gleichrichtung auf. Ein deutlicher Texturunterschied zwischen der äußersten Zone und der unmittelbar darunter gelegenen lassen die Aufnahmen nicht erkennen***. Dies ist nicht erstaunlich, da das Ausgangsmaterial vor dem Ziehen schon polykristallinisch war (mit wahrscheinlich nur geringer Vorzugsorientierung in den Kristallitlagen): die stark gestreute Deformation in der äußersten Randzone und

* Der zonenartige Aufbau gezogener Drähte äußert sich, wie Schmid und Wassermann (l. c.) hervorheben, auch in einer Zunahme der Zugfestigkeit von Kupferdraht beim Abätzen. Ausführlich ist diese Frage untersucht von F. W. Harris (Proc. Inst. Met. Div. 1928, S. 518). Dieser Forscher findet Zeichen für ein Maximum in der Zugfestigkeit für eine zwischen Oberfläche und Kern gelegene Drahtzone. Die Zugfestigkeit der oberflächlichst gelegenen Zone ist im allgemeinen unter dem Mittel für den Draht als Ganzes.

** Dies wurde auch schon früher von Dr. A. E. van Arkel im hiesigen Laboratorium bei einer Untersuchung der Struktur von gezogenem Wolframdraht gefunden, jedoch nicht veröffentlicht.

*** Schmid und Wassermann konnten diesen, insbesondere bei einseitig gezogenem Draht, aus der Asymmetrie ihrer Aufnahmen ableiten.

die relativ schwache Deformation in der unmittelbar darunter gelegenen Zone haben beide keine starke Gleichrichtung verursachen können, obgleich sie wohl eine verschieden große Gitterstörung hervorgerufen haben.

Anders ist es jedoch beim Ziehen vom Einkristalldraht. Beim Pintschdraht *A* (Fig. 20) sieht man deutlich, daß die Aufnahme der äußersten Zone Debye-Scherrersche Linien ohne deutliche Vorzugsorientierung aufweist (Fig. 20, *a*), während nach Abätzen einer Schicht von 10 bis 15 μ Dicke die Aufnahmen nur noch Teilstücke von Debye-

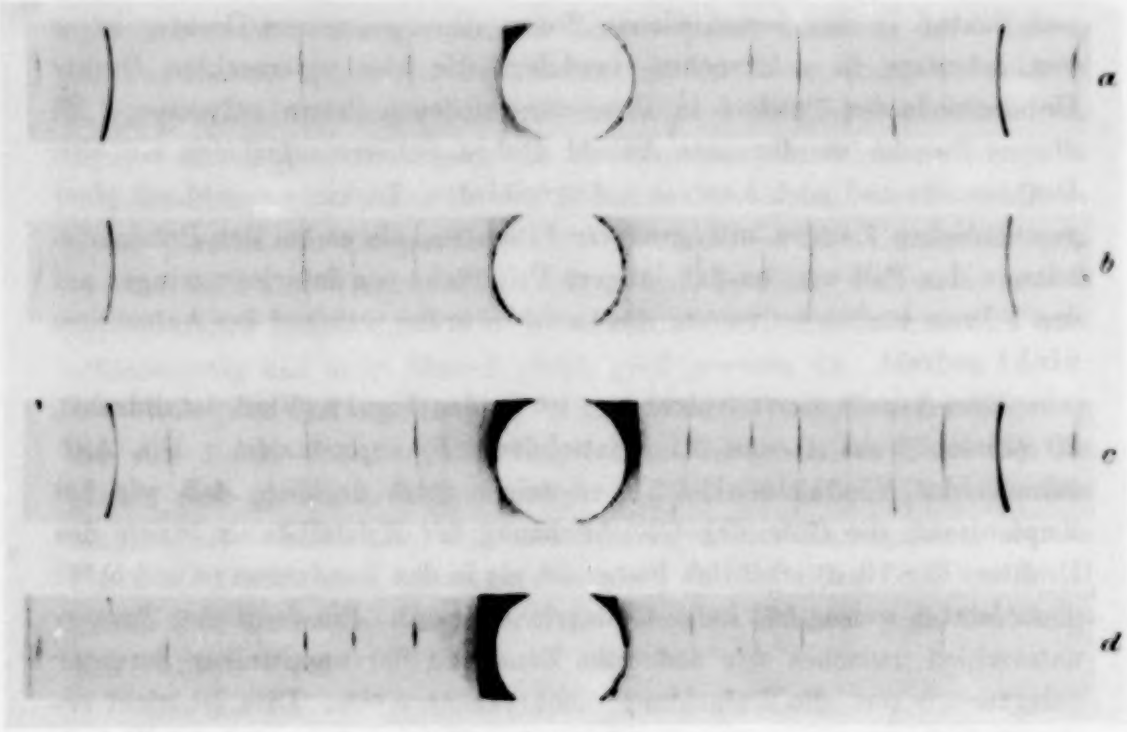


Fig. 19.
Änderung der Ziehtextur beim Abätzen eines gezogenen Wolfram-Vielkristalldrahtes.
a Nichtabgeätzter Draht (300 μ), *b* nach Abätzen auf 280 μ, *c* nach Abätzen auf 200 μ, *d* nach Abätzen auf 85 μ.

Scherrerringen zeigen (Fig. 20, *b*). Während also die äußerste Zone als „polykristallinisch" mit ungeordneten Kristallitlagen (Gleitpaketen) betrachtet werden kann, genügt, wie bei dem von Becker (siehe § 12) untersuchten Pintschdraht, Abätzen einer sehr dünnen Drahtschicht um eine ausgesprochene Vorzugsorientierung zum Vorschein zu bringen (die Art dieser Vorzugsorientierung hängt natürlich von der zufälligen Ausgangslage des Kristallgitters bezüglich der Drahtachse ab). Beim weiteren Abätzen des Drahtes (Fig. 20, *c*) ändert sich die Textur nicht wesentlich, in dem Sinne, daß auch hier eine Vielkristallstruktur mit Vorzugs-

orientierung vorhanden ist (zwar mit einer geringeren Lagenhäufigkeit der Gleitpakete)*. Im Gegensatz zum Vielkristalldraht macht sich hier also begreiflicherweise die verschiedenartige Deformation in der äußersten Zone und in der unmittelbar

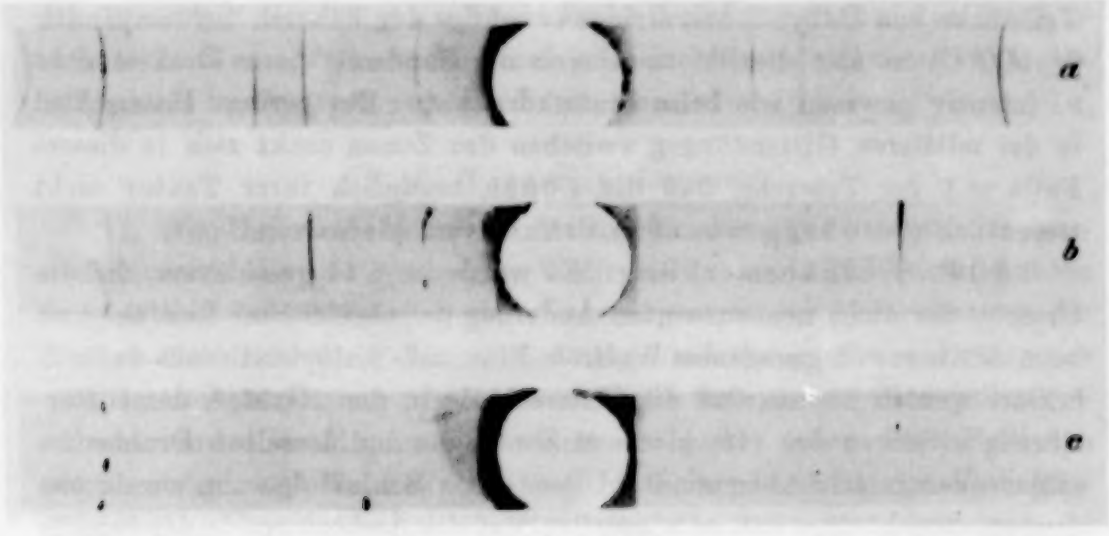


Fig. 20. Änderung in der Ziehtextur beim Ätzen des bei rund 200° C von 300 μ auf 200 μ gezogenen Pintschdrahtes *A*.
a Nichtabgeätzter Draht, *b* nach Ätzen auf 190 μ, *c* nach Ätzen auf 75 μ.

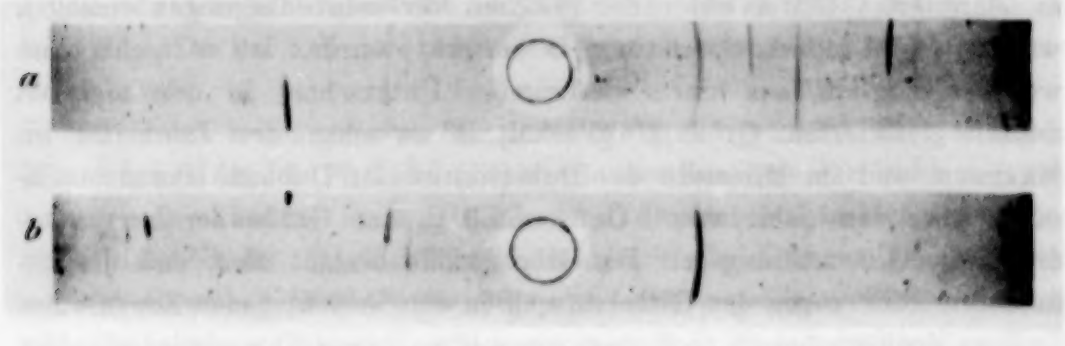


Fig. 21. Wie Fig. 20, jedoch Pintschdraht *B* (Ziehtemperatur $\pm$ 500° C).
a Nichtabgeätzter Draht, *b* nach Ätzen auf 150 μ.

darunter gelegenen Zone sowohl in einer Änderung der Dublettschärfe als in einer Änderung der Textur beim Ätzen bemerkbar.

---

* Auch die Kernzone wurde also bei diesem Ziehgrad (von 300 μ auf 200 μ) relativ stark deformiert, im Gegensatz zu dem obenerwähnten, von Becker auf Änderung der Ziehtextur beim Ätzen untersuchten Pintschdraht, welcher auch nur von 300 μ auf 290 μ gezogen wurde.

In diesem Zusammenhang ist es von besonderem Interesse, daß bei Pintschdraht *B*, wo sich die mittlere Dublettschärfe beim Abätzen fast gar nicht ändert, der obengenannte auffallende Texturunterschied nicht gefunden wurde. Wie aus Fig. 21, *a* und *b*, hervorgeht, zeigen sowohl Aufnahmen des Drahtes in nichtabgeätztem wie in abgeätztem Zustand Teilstücke von Debye-Scherrerringen: zufolge der höheren Ziehtemperatur ($\pm$ 500° C) ist also die Deformation in der Randzone dieses Drahtes nicht so intensiv gewesen wie beim Pintschdraht *A*. Der geringe Unterschied in der mittleren Gitterstörung zwischen den Zonen deckt sich in diesem Falle mit der Tatsache, daß die Zonen bezüglich ihrer Textur nicht wesentlich (im obengenannten Sinne) verschieden sind.

§ 14. Schlußbemerkung. Es wurde in § 11 geschlossen, daß die Ursache der nicht nennenswerten Änderung der elektrischen Leitfähigkeit beim Abätzen von gezogenem Wolfram-Ein- und -Vielkristalldraht dadurch erklärt werden könnte, daß die Unterschiede in der „Größe" der Gitterstörung zwischen den verschiedenen Zonen ein und desselben Drahtes im allgemeinen relativ klein sind. Diese letzte Schlußfolgerung wurde aus dem experimentellen Befund abgeleitet, daß die Änderungen in der Schärfe der Debye-Scherrerlinien beim Abätzen im großen und ganzen bedeutend kleiner sind als der korrespondierende Unterschied zwischen den auf den Filmen vorhandenen Linien und den Linien, welche ein vollkommen undeformiertes Gitter unter den gleichen Versuchsbedingungen erzeugen würde. Wie jedoch schon in § 9 bemerkt wurde, ist es nicht ohne weiteres möglich, aus einem bestimmten Unterschied in der hier als Schärfe definierten Größe *U* (Verhältnis zwischen der Intensität im Maximum und im Minimum des Dubletts) zweier Dublette etwas auszusagen über den „absoluten" Unterschied in der Größe der korrespondierenden Gitterstörungen. Die Möglichkeit besteht also, daß die gefundenen Differenzen der Gitterstörung in den verschiedenen Zonen eines Drahtes doch genügend groß sind, um mit meßbaren Unterschieden in der elektrischen Leitfähigkeit verknüpft zu sein. Die Tatsache jedoch, daß die Zone, welche bezüglich ihrer Gitterstörung wohl am meisten vom Rest des Drahtes abweicht, auf eine sehr dünne Oberflächenschicht begrenzt ist (§ 7, Pintschdraht *A*; § 8, Vielkristalldraht; ferner § 12) sowie die aus den Versuchsergebnissen abzuleitende Möglichkeit, daß die Gitterstörung beim starkgezogenen Vielkristalldraht irgendwo zwischen Drahtoberfläche und Kern ein Maximum aufweist (§ 8, ferner § 12), kann dann noch sehr gut zur Folge haben, daß die Leitfähigkeit des Drahtes sich beim Abätzen nicht nennenswert ändert.

Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung, bezüglich dieser Frage, ist also schließlich, daß ein gezogener Wolfram-Ein- und -Vielkristalldraht nicht nur im Hinblick auf die Textur, sondern auch im Hinblick auf die Größe der vorhandenen Gitterstörung zonenartig aufgebaut ist, daß aber die Unterschiede der Gitterstörung zwischen den verschiedenen Drahtzonen derartig sind, daß sie beim Abätzen der Drähte mit keinen meßbaren Änderungen in der elektrischen Leitfähigkeit verknüpft zu sein brauchen.

§ 15. Zusammenfassung.

1. Die Unterschiede in der Raumgitterstörung zwischen den verschiedenen Zonen von gezogenen Wolfram-Ein- und -Vielkristalldrähten wurden mittels Bestimmung der Änderungen in der Verbreiterung der Debye-Scherrerschen Linien in Röntgenaufnahmen dieser Drähte vor und nach Abätzen auf verschiedene Dicke untersucht. Von jeder Aufnahme wurde das Kupfer-$K\alpha$-Dublett der (321)- oder (400)-Reflexion photometriert, und als Maß für die Schärfe des Dubletts das Verhältnis U zwischen der Intensität im Maximum der stärksten Linie und im Minimum zwischen den beiden Linien bestimmt (§ 4, § 5).

2. Es wurde gefunden (§ 8), daß beim Abätzen eines gezogenen Vielkristalldrahtes die Schärfe der Dublette sich ändert. Die Dublettschärfe nimmt beim Abätzen einer Schicht von 10 bis 20 μ Dicke zu, bei viel weiter abgeätzten Drähten aber wieder ab.

3. Auch bei einem von 300 μ auf 200 μ bei $+200^0$ C kaltgezogenen Einkristalldraht (Pintschdraht) wurde eine Zunahme der Dublettschärfe schon nach Abätzen einer 10 bis 15 μ dicken Drahtschicht gefunden (§ 7, Pintschdraht A). Bei Pintschdrähten, die bei höheren Temperaturen ($+500^0$ C und $+800^0$ C) von 300 μ auf 200 μ gezogen waren, änderte sich die mittlere Dublettschärfe nur wenig (§ 7, Pintschdrähte B und C).

4. Für alle untersuchten Drähte blieben die Dublettschärfen jedoch bedeutend unter denjenigen, welche auftraten, wenn die Drähte vor dem Abätzen auf Temperaturen geglüht wurden, welche über der Ziehtemperatur lagen (§ 7, § 8).

5. Die Versuchsergebnisse machen es also einerseits wahrscheinlich, daß die äußerste Zone eines gezogenen Drahtes unter Umständen eine größere mittlere Gitterstörung aufweist als die unmittelbar darunter gelegene, daß aber bei starkgezogenen Drähten nach der Kernzone zu die Gitterstörung wieder zu-

nimmt. Dieser Befund wird in Zusammenhang gebracht mit dem zonenartigen Texturaufbau der untersuchten Drähte (wie aus Debye-Scherrer-aufnahmen vor und nach Abätzen ersichtlich) und mit der insbesondere von E. Schmid und G. Wassermann klargelegten zonenartigen Struktur gezogener Drähte im allgemeinen (§ 12, § 13).

6. Andererseits kann aus der erwähnten Kleinheit der gefundenen Änderungen der Dublettschärfe geschlossen werden, daß die Unterschiede der Gitterstörung zwischen den verschiedenen Zonen ein und desselben Drahtes im großen und ganzen wesentlich kleiner sind als die mittlere Gitterstörung des Drahtes als Ganzen (§ 11). Dies ist in Übereinstimmung mit der von W. Geiss und J. A. M. van Liempt festgestellten Tatsache, daß die elektrische Leitfähigkeit von kaltgezogenen Wolfram-Ein- und -Vielkristalldrähten sich beim Abätzen nicht nennenswert ändert (§ 1 bis 3; siehe jedoch bezüglich dieser Frage auch § 14, Schlußbemerkung).

Die für diese Arbeit benötigten Aufnahmen wurden größtenteils von Herrn J. C. M. Basart gemacht; Herr P. C. Louwerse hat die Photogramme aufgenommen und bei der Ausarbeitung geholfen. An dieser Stelle sage ich ihnen für ihre tatkräftige Hilfe meinen Dank.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, 25. Juli 1929.

Über die Schwächungskoeffizienten einiger Gase für kurzwellige Röntgenstrahlen.

Von **Klaus Schocken** in Bonn.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 24. August 1929.)

Es werden die Schwächungskoeffizienten von Luft, Sauerstoff, Stickstoff und Argon für spektral zerlegtes Röntgenlicht mittels einer Druckapparatur gemessen. Die sich ergebenden Werte werden als Funktion der Wellenlänge aufgetragen. Dabei ergibt sich, daß man nur dann zu einer formelmäßigen Darstellung der Meßergebnisse gelangt, wenn man einen wellenlängenabhängigen Streukoeffizienten annimmt.

Einem Röntgenstrahlenbündel, das ein Medium durchsetzt, wird ein Teil seiner Energie entzogen und in andere Energiearten umgesetzt. Die Konstante, welche die Intensitätsabnahme pro Längeneinheit angibt, wird meist als Schwächungskoeffizent μ bezeichnet. Bezeichnet man die Intensität des Strahlenbündels nach Durchgang durch die Substanz mit J, so vollzieht sich die Schwächung nach dem Gesetz

$$J = J_0 \cdot e^{-\mu d},$$

wo d die Dicke der durchstrahlten Schicht, J_0 die Intensität an der Stelle $d = 0$ bedeutet. Die dem Strahlenbündel entzogene Energie zerfällt in zwei Teile, einen „absorbierten“ und einen „gestreuten“, so daß sich der Schwächungskoeffizient aus zwei Gliedern zusammensetzt:

$$\mu = \tau + \sigma.$$

Meistens wird nicht mit dem Schwächungskoeffizienten selbst gerechnet, sondern mit seinem Quotienten in die Dichte μ/ϱ, weil dieser Wert temperaturunabhängig ist.

Es sind bereits eine sehr große Anzahl von Messungen ausgeführt worden, um μ als Funktion von λ bei den verschiedenen Substanzen festzustellen. Verhältnismäßig wenig ist aber über das Verhalten der leichten Elemente und besonders der Gase bekannt. Es ist deshalb das Ziel der vorliegenden Arbeit, das Schwächungsvermögen der Luft und der Gase, die die Luft im wesentlichen zusammensetzen, also Sauerstoff, Stickstoff, Argon, zu bestimmen.

Wegen der Wellenlängenabhängigkeit des Schwächungsvermögens ist weitgehende Homogenisierung der verwandten Strahlung Grundbedingung für zuverlässige Ergebnisse. Hierzu bieten sich mehrere Wege dar. 1. Man macht von der Wellenlängenabhängigkeit des Schwächungskoeffizienten Gebrauch und schickt die inhomogene Strahlung durch ab-

sorbierende Mittel; hierdurch werden die langwelligeren Anteile stärker geschwächt und die Strahlung „gehärtet". Auf diese Weise sind eine Anzahl älterer Messungen ausgeführt worden; da aber diese Methode exakten physikalischen Anforderungen nicht genügt, ziehen wir diese nicht weiter in Betracht. 2. Man benutzt die charakteristische Strahlung bestimmter Substanzen. Auf diese Weise hat Burbidge* einen Luftwert gemessen. Er benutzte die Eigenstrahlung des Silbers und filterte diese noch mit Aluminium. Zur Schwächung wird die Luft in einem Aluminiumrohr unter etwa 2 Atmosphären Druck in den Strahlengang gebracht. Aber auch diese Homogenisierung ist im allgemeinen noch nicht weitgehend genug und ist insbesondere im Bereich kurzer Wellen nicht verwendbar, weil sich hier die Eigenstrahlung nicht genügend über das kontinuierliche Spektrum heraushebt. Man benutzt daher am besten 3. die Methode des Kristallspektrographen. Bei diesem hat man noch darauf zu achten, daß sich nicht Spektren verschiedener Ordnungen überlagern, ein Fehler, den man dadurch vermeidet, daß man die Betriebsspannung unterhalb der Anregungsspannung der höheren Ordnungen hält. Bestimmungen von Schwächungskoeffizienten von Gasen mit spektral zerlegtem Röntgenlicht sind bisher von Hewlett** und von Olson, Dershem und Storch*** durchgeführt worden. Beide Autoren benutzen zu ihren Messungen Coolidge-Rohre mit Wolframantikathode, dessen kontinuierliche Strahlung sie mit einem Braggschen Spektrometer homogenisieren. Hewlett bringt flüssigen Sauerstoff und flüssigen Stickstoff in einem Dewargefäß in den Strahlengang. Olson, Dershem und Storch machen bei ihren Messungen Gebrauch von dem Gesetz der Additivität des Schwächungsvermögens, d. h. dem Gesetz, daß das Schwächungsvermögen eines Atoms unabhängig von seiner chemischen Bindung ist. Mit Hilfe dieses Gesetzes bestimmen sie zunächst das Schwächungsvermögen des Wasserstoffes aus dem einiger organischer Verbindungen, und dann aus dem Schwächungsvermögen des Wassers und dem so bestimmten des Wasserstoffs das des Sauerstoffs. Die Ergebnisse beider Arbeiten stimmen trotz der verschiedenen Methoden überein.

Auch bei den vorliegenden Bestimmungen wird spektral zerlegtes Röntgenlicht benutzt. Das Prinzip der Methode ist das, durch einen hohen Gasdruck eine einwandfrei meßbare Schwächung der Primärintensität zu erzeugen. Es wird also der Druck variiert. Da der Schwächungs-

* P. W. Burbidge, Phil. Mag. **43**, 381, 1922.
** C. W. Hewlett, Phys. Rev. **17**, 284, 1921.
*** A. R. Olson, E. Dershem und H. H. Storch, ebenda **21**, 30, 1923.

koeffizient proportional dem Gasdruck ist, berechnet sich nunmehr der Schwächungskoeffizient aus dem Gesetz

$$J = J_0 \cdot e^{-\mu_0 \frac{p}{p_0} d},$$

wo p den verwandten Druck, p_0 den Normaldruck und μ_0 den Schwächungskoeffizienten beim Normaldruck bedeutet. Die Intensitäten gelangen in einer Ionisationskammer zur Messung.

Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 1. Als Strahlenquelle diente ein Coolidge-Rohr mit Wolframantikathode der Firma Müller, das bei 100 kV mit 9 mA belastet werden konnte. Betrieben wurde es mit einer Stabilivoltanlage der Firma Siemens und Halske, die Spannungen bis zu

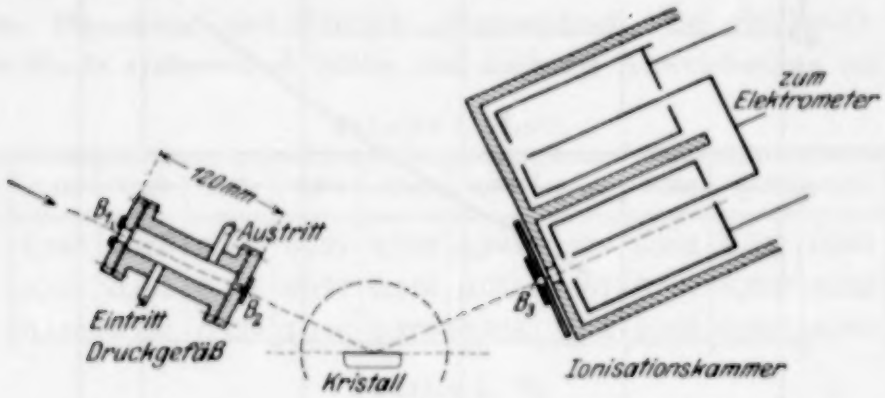


Fig. 1.

230 kV bei 3 mA liefert. Das Druckgefäß stand mit den Gasbomben in Verbindung. In ihm konnte ein konstanter Druck von 100 Atmosphären aufrecht erhalten werden. Dieser erwies sich bei den kürzesten verwandten Wellenlängen als erforderlich; da bei längeren Wellen die Absorption steigt, konnten bei diesen geringere Drucke Verwendung finden. Die jeweilige Höhe des Druckes wurde an einem Manometer abgelesen. Für Luft, Sauerstoff und Stickstoff wurde ein Manometer mit einem Meßbereich bis zu 200 Atmosphären verwandt, für Argon ein solches mit einem Meßbereich bis zu 12 Atmosphären. Zur Kontrolle wurde stets bei zwei verschiedenen Drucken gemessen. Dieses Verfahren entspricht der Variation der Schichtdicke bei festen Körpern und Flüssigkeiten. Die Manometer wurden im Laboratorium der Felten und Guillaume Carlswerk A.-G. an einem Präzisionsmanometer nachgeeicht. An der Eintritts- und Austrittsseite des Strahls befanden sich Celluloidfenster, und vor den Fenstern waren die regulierbaren Wolframblenden B_1 und B_2 angebracht. — Als Monochromator diente ein durch photographische Aufnahmen auf seine Güte hin ausgesuchter Kalkspatkristall. Der

Spektrograph, dessen Kristall auf eine Minute genau eingestellt werden konnte, war nach einem zuerst von Seemann angegebenen Prinzip gebaut. Die Reflexionswinkel sind ein Maß für die Wellenlänge. Als Standardwerte wurden die Wolfram-*K*-Linien benutzt, die ionometrisch aufgesucht wurden. Als Kontrolle für die Genauigkeit der Wellenlängeneinstellung wurde vor Beginn der eigentlichen Messungen die Schwächung von Kupfer und von Aluminium untersucht und die Resultate mit den Allenschen* Werten verglichen. Es zeigte sich gute Übereinstimmung. —

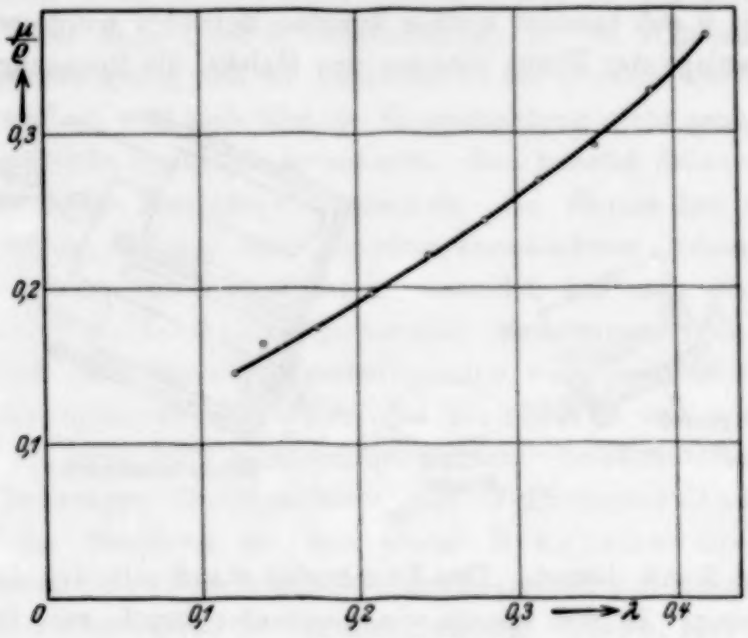


Fig. 2. Luft.

Der Ionisationsstrom wurde mit einem hochempfindlichen Einfadenelektrometer gemessen. Um ein Auflaufen des Fadens infolge der natürlichen Ionisation zu vermeiden, wurde eine Anordnung getroffen, die bereits von H. Stumpen** verwendet worden ist. Es waren zwei Kammern vorhanden, die auf das entgegengesetzte gleiche Potential $\pm$ 100 Volt aufgeladen wurden. Die beiden Elektroden wurden lediglich luftisoliert zum Elektrometer geführt. Auf diese Weise wird die natürliche Ionisation (bei abgeschaltetem Rohr) kompensiert. Die Kammern und das Elektrometer befanden sich in einem Bleigehäuse, das zwei Oeffnungen besaß, eine für den Eintritt des Strahls und eine für das Elektrometermikroskop. Der Strahl fiel nach Reflexion am Kristall und

* S. J. M. Allen, Phys. Rev. **24**, 1, 1924.
** H. Stumpen, ZS. f. Phys. **50**, 215, 1928.

nach Durchgang durch die Blende B_3, die zur Abhaltung von Streustrahlung dient, in die eine Ionisationskammer ein, und die dadurch hervorgerufene Bewegung des Elektrometerfadens wurde mit einer Stoppuhr gemessen.

Die Meßergebnisse sind in den ersten Zeilen der Tabellen 1 bis 4 und in den Figuren 2 bis 5 zusammengefaßt.

Die Genauigkeit der Messungen bei Luft, Sauerstoff und Stickstoff beträgt etwa 3%. Bei Argon ist sie etwas geringer, weil unser Vorrat nicht so groß war, daß die Messungen ebenso häufig wiederholt werden konnten, wie bei den anderen Gasen.

In den Fig. 3 und 4 sind auch die Werte von Hewlett und von Olson, Dershem und Storch eingezeichnet. Bei Stickstoff liegen unsere Werte systematisch höher, und auch die Abweichungen bei Sauer-

Tabelle 1. Luft.

λ (Å)	0,121	0,139	0,174	0,209	0,245	0,280	0,315	0,350	0,385	0,421	Bem.
	0,146	0,165	0,175	0,197	0,222	0,244	0,270	0,292	0,327	0,363	beob.
μ/ϱ	0,152	0,162	0,179	0,197	0,218	0,241	0,267	0,297	0,328	0,365	ber. n. Gl. 1
	0,144	0,161	0,179	0,196	0,220	0,244	0,270	0,296	0,327	0,365	ber. n. Gl. 5

Tabelle 2. O_2.

λ (Å)	0,121	0,139	0,174	0,209	0,245	0,280	0,315	0,350	0,385	0,421	Bem.
	0,141	0,166	0,194	0,203	0,231	0,265	0,297	0,323	0,377	0,437	beob.
μ/ϱ	0,155	0,167	0,186	0,208	0,235	0,263	0,297	0,336	0,377	0,425	ber. n. Gl. 2
	0,146	0,164	0,182	0,203	0,232	0,261	0,293	0,329	0,371	0,425	ber. n. Gl. 6

Tabelle 3. N_2.

λ (Å)	0,121	0,139	0,174	0,209	0,245	0,280	0,315	0,350	0,385	0,421	Bem.
	0,143	0,153	0,157	0,182	0,208	0,226	0,247	0,266	0,287	0,318	beob.
μ/ϱ	0,150	0,159	0,174	0,188	0,205	0,223	0,243	0,266	0,290	0,318	ber. n. Gl. 3
	0,143	0,160	0,175	0,190	0,210	0,228	0,247	0,265	0,286	0,313	ber. n. Gl. 7

Tabelle 4. Ar.

λ (Å)	0,121	0,139	0,174	,209	0,245	0,280	0,315	0,350	0,385	0,421	Bem.
	0,327	0,342	0,385	0,504	0,619	0,917	1,09	1,40	1,91	2,22	beob.
μ/ϱ	0,239	0,277	0,381	0,515	0,680	0,875	1,12	1,39	1,72	2,10	ber. n. Gl. 4
	0,198	0,242	0,312	0,437	0,622	0,833	1,10	1,45	1,85	2,38	ber. n. Gl. 8
	0,298	0,327	0,385	0,501	0,675	0,878	1,14	1,49	1,89	2,42	ber. n. Gl. 9

stoff liegen außerhalb der Fehlergrenze. Den Grund hierfür wird man zunächst in der Reinheit des Materials suchen. Nach einer freundlichen Mitteilung der Maschinenfabrik Sürth, von welcher der Sauerstoff bezogen wurde, hat der von ihrer Anlage erzeugte Sauerstoff gewöhnlich eine Reinheit von 99 %, die restlichen Bestandteile sind Stickstoff und ein kleiner Betrag Argon. Diese Verunreinigungen können das Schwächungsvermögen nicht heraufsetzen. Auch scheinen uns die Sauerstoffwerte der

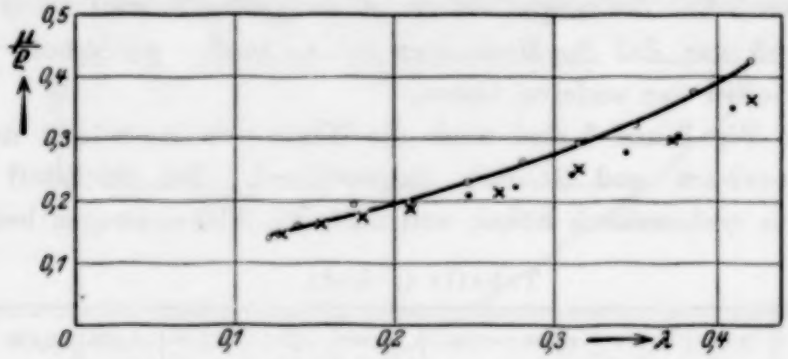


Fig. 3. O_2. ○ Schocken, × Hewlett, ● Olsen u. a.

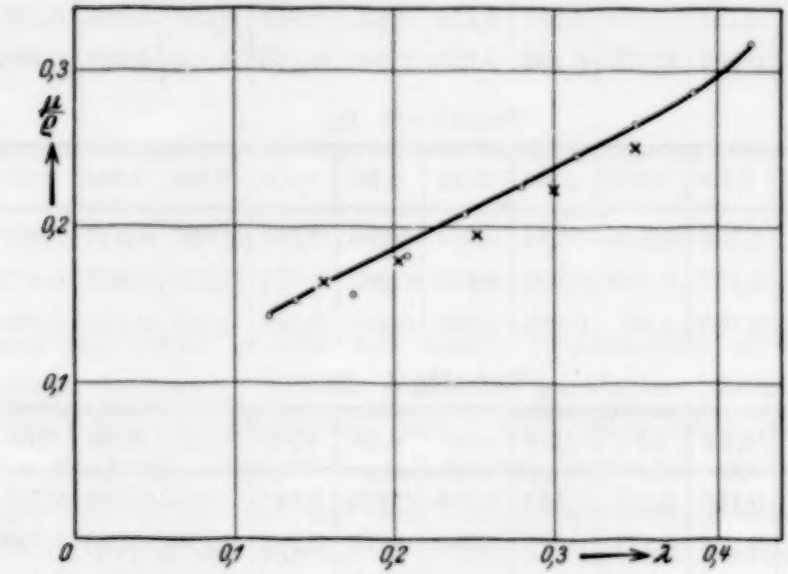


Fig. 4. N_2. ○ Schocken, × Hewlett.

anderen Autoren deshalb zu tief zu sein, weil diese zum Teil unterhalb der von uns gemessenen der Luft liegen, und bei der Luft kommen keine Verunreinigungen in Frage.

Bei der formelmäßigen Darstellung des Schwächungskoeffizienten ist bisher stets so verfahren worden, daß von den μ/ϱ-Werten ein konstanter Betrag abgezogen wurde, der bei leichten Elementen zwischen 0,15 und 0,18 liegt, und der Rest durch ein Gesetz von der Form $A\lambda^3$

dargestellt wurde. Der konstante Beitrag wurde dabei als gestreuter, der wellenlängenabhängige als absorbierter Anteil des Schwächungskoeffizienten gedeutet. Man sieht nun, daß bei den von uns gemessenen Luft-, Sauerstoff- und Stickstoffwerten eine derartige Darstellung nicht möglich ist. Die Werte bei den kürzesten Wellenlängen würden in dem Falle viel zu groß sein. Trotzdem ist es möglich, ein Exponentialgesetz für μ/ϱ aufzustellen, wenn man einen wellenlängenabhängigen Streuwert abzieht, wie es Compton* aus der Quantentheorie folgert, anstatt eines konstanten, wie es der klassischen Theorie entspricht. Die Comptonschen Streuwerte ergeben sich aus dem folgenden Gesetz:

$$\frac{\sigma}{\varrho} = 0{,}201 \cdot \frac{1}{1 + \frac{2h}{m \cdot \lambda}}$$

Wenn man so verfährt, so ergeben sich die nachstehenden Formeln:

für Luft: $$\frac{\mu}{\varrho} = 1{,}48 \cdot \lambda^{2{,}4} + \frac{\sigma}{\varrho}, \qquad (1)$$

für O_2: $$\frac{\mu}{\varrho} = 1{,}96 \cdot \lambda^{2{,}4} + \frac{\sigma}{\varrho}, \qquad (2)$$

für N_2: $$\frac{\mu}{\varrho} = 1{,}10 \cdot \lambda^{2{,}4} + \frac{\sigma}{\varrho}, \qquad (3)$$

für Ar: $$\frac{\mu}{\varrho} = 16 \cdot \lambda^{2{,}45} + \frac{\sigma}{\varrho}. \qquad (4)$$

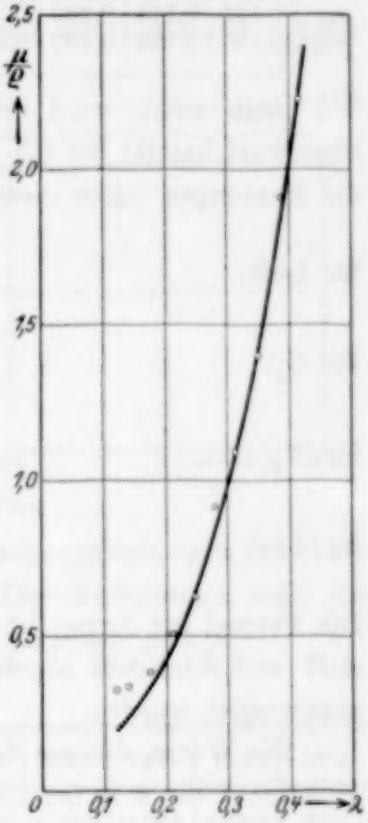


Fig. 5. Ar.

Man sieht, daß bei dieser Art der Darstellung die Exponenten von λ von den bisher üblichen, die in der Nähe von 3 liegen, abweichen. Da eine derartige erhebliche Abweichung von den bisher üblichen Anschauungen Bedenken erregen wird, wollen wir die Messungen noch durch eine zweite Reihe von Formeln darstellen. Um diese abzuleiten, setzen wir das λ^3-Gesetz als richtig voraus und setzen ferner voraus, daß bei der längsten von uns verwandten Wellenlänge 0,421 Å bereits der klassische Streuwert 0,200 richtig ist. Mit Hilfe dieser Voraussetzungen lassen sich nun aus den Meßresultaten die Streuwerte entnehmen. In Tab. 5 und Fig. 6 sind die Mittelwerte eingetragen, die sich auf diese Weise aus den Luft-,

* A. H. Compton, Phys. Rev. **21**, 483, 1923.

Sauerstoff- und Stickstoffmessungen ergeben; zum Vergleich sind die Comptonschen Streuwerte beide Male dazugesetzt:

Tabelle 5.

λ(Å)	0,121	0,139	0,174	0,209	0,245	0,280	0,315	0,350	0,385	0,421	Bem.
σ/ϱ	0,143	0,149	0,157	0,163	0,168	0,171	0,174	0,177	0,179	0,180	Compton
σ'/ϱ	0,140	0,155	0,167	0,176	0,187	0,195	0,200	0,200	0,200	0,200	beob.

Wie man sieht, wird bei den neuen Streukoeffizienten der klassische Streuwert bereits bei 0,3 Å erreicht. Wenn man so verfährt, kann man die Messungen durch diese Gleichungen darstellen:

für Luft: $$\frac{\mu}{\varrho} = 2{,}22 \cdot \lambda^3 + \frac{\sigma'}{\varrho}, \tag{5}$$

für O_2: $$\frac{\mu}{\varrho} = 3 \quad \cdot \lambda^3 + \frac{\sigma'}{\varrho}, \tag{6}$$

für N_2: $$\frac{\mu}{\varrho} = 1{,}5 \quad \cdot \lambda^3 + \frac{\sigma'}{\varrho}, \tag{7}$$

für Ar: $$\frac{\mu}{\varrho} = 29 \quad \cdot \lambda^3 + \frac{\sigma'}{\varrho}. \tag{8}$$

Die Formel für Argon ist gewonnen worden, indem die von Luft, Sauerstoff und Stickstoff abgeleiteten Streukoeffizienten auch auf dieses Gas angewendet wurden.

Die Werte, die aus den Formeln 1 bis 4 folgen, finden sich in den Tabellen 1 bis 4 in der zweiten Zeile, die Werte nach den Formeln 5 bis 8 in der dritten Zeile und sind in den Fig. 2 bis 5 durch die ausgezogenen Linien dargestellt, aus den Gleichungen 1 bis 4 würde derselbe Kurvencharakter folgen.

Bei Argon findet sich eine systematische Abweichung in den untersten Werten. Da es zweifelhaft ist, ob bei diesem Gas noch die angenommene Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten und der klassische Wert des Streukoeffizienten richtig ist, haben wir in Tabelle 4 noch eine vierte Zeile angefügt, die nach der Gleichung

$$\mu/\varrho = 29 \cdot \lambda^3 + 0{,}24 \tag{9}$$

berechnet ist.

Man sieht also, daß die Comptonschen Streuwerte mit dem λ^3-Gesetz nicht vereinbar sind. Welches der beiden Gesetze besser begründet ist, läßt sich heute nicht entscheiden; darüber können erst weitere Versuche Aufklärung bringen.

Es möge noch erwähnt werden, daß Burbidge an der Silberlinie für Luft $\mu/\varrho = 0{,}55$ gemessen hat; aus Formel 1 würde für $\lambda = 0{,}56$ $\mu/\varrho = 0{,}553$, aus Formel 5 $\mu/\varrho = 0{,}59$ folgen. Aber man wird hieraus keine Folgerungen ziehen dürfen.

Zum Schluß soll das Schwächungsvermögen der Luft aus dem der Komponenten berechnet werden. Die Luft besteht aus 23,2% Sauerstoff, 75,5% Stickstoff und 1,3% Argon. In Tabelle 6 ist in der ersten Zeile

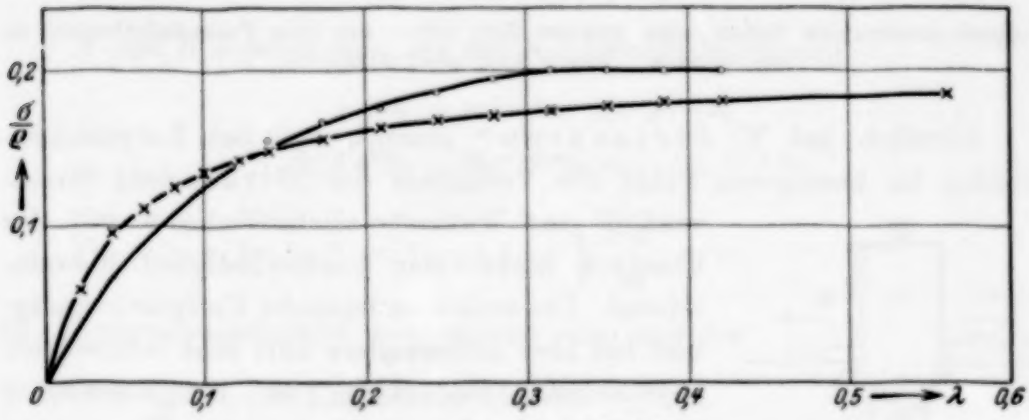


Fig. 6. × Compton, ○ Schocken.

das aus diesen Prozentsätzen berechnete Schwächungsvermögen der Luft eingetragen, in der zweiten das beobachtete. Den Rechnungen sind die aus den Gleichungen 5 bis 8 folgenden Werte zugrunde gelegt.

Tabelle 6.

λ (Å)	0,121	0,139	0,174	0,209	0,245	0,280	0,315	0,350	0,385	0,421	Bem.
μ/ϱ	0,145	0,162	0,178	0,196	0,221	0,244	0,268	0,295	0,326	0,366	ber.
	0,144	0,161	0,179	0,196	0,220	0,244	0,270	0,296	0,327	0,365	beob. (Gl. 5)

Wenn man die Werte nach den Gleichungen 1 bis 4 zugrunde legte, wäre die Übereinstimmung ebenso gut.

Ich möchte meinen Dank aussprechen: Vor allem Herrn Prof. Grebe, der diese Arbeit angeregt und unterstützt hat, sodann der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der Felten und Guillaume Carlswerk A.-G. für die Eichung einiger Manometer und der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen in Höllriegelskreuth für die Überlassung des Argons.

Über die Verweilzeit der Korpuskeln im Gebiet der „negativen kinetischen Energie".

Von **J. Kudar** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1929.)

Korpuskularstrahlen haben eine gewisse Zeit nötig, um eine Potentialschwelle zu überwinden. Diese Zeit wird berechnet.

Kürzlich hat W. Alexandrow* gezeigt, daß bei Korpuskularstrahlen im homogenen Felde das Verhältnis des (Diracschen) Stromvektors zur Wahrscheinlichkeitsdichte mit der klassisch berechneten Geschwindigkeit übereinstimmt. Die wellenmechanische Flußgeschwindigkeit hat aber insbesondere dort eine interessante physikalische Bedeutung, wo ihr klassischer Doppelgänger nicht mehr da ist. Ein solcher Fall liegt im „Gebiet der negativen kinetischen Energie" vor.

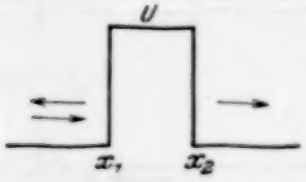


Fig. 1.

Der Erhaltungssatz der Wellenmechanik in nicht-relativistischer Form lautet:

$$\operatorname{div} \mathfrak{s} + \frac{\partial}{\partial t} |\psi|^2 = 0,$$

wobei

$$\mathfrak{s} = \frac{ih}{4\pi m} (\bar{\psi} \operatorname{grad} \psi - \psi \operatorname{grad} \bar{\psi})$$

die Stromdichte bezeichnet.

Betrachten wir eine ebene monochromatische Welle, die einen Korpuskularstrahl in der positiven x-Richtung darstellt. Bei x_1 wird die Welle teilweise in die Potentialschwelle eindringen, bei x_2 wird sie die Potentialschwelle verlassen. Für $x > x_2$ und $x < x_1$ gilt

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi = 0 \quad (E = \text{Energie}),$$

zwischen x_1 und x_2:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0 \quad (E < U).$$

* Ann. d. Phys. (5) 2, 477, 1929.

Für $x > x_2$ setzen wir eine weglaufende Welle

$$\psi = e^{\frac{2\pi i E}{h} t} \cdot e^{-\alpha x} \qquad \left(\alpha = i\frac{2\pi\sqrt{2mE}}{h}\right)$$

voraus. Zwischen x_1 und x_2 gilt (nach Weglassen des Zeitfaktors):

$$\psi = A e^{\beta x} + B e^{-\beta x} \qquad \left(\beta = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2m(U-E)}\right).$$

A und B ergeben sich aus der Kontinuitätsbedingung:

$$A e^{\beta x_2} + B e^{-\beta x_2} = e^{-\alpha x_2}$$
$$\beta(A e^{\beta x_2} - B e^{-\beta x_2}) = -\alpha e^{-\alpha x_2}.$$

Für $x > x_2$ ist $|\psi|^2 = 1$ und $s = \sqrt{\frac{2E}{m}} = v$;

die Flußgeschwindigkeit $\frac{s}{|\psi|^2}$ stimmt also mit der Geschwindigkeit der Korpuskeln überein.

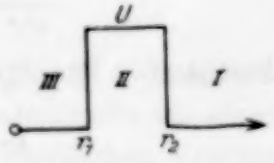


Fig. 2.

Im Gebiet der negativen kinetischen Energie finden wir infolge der Kontinuitätsbedingung:

$$s = v$$

$$|\psi|^2 = \frac{1}{2\beta^2}[(\beta^2 - \alpha^2)\,\mathrm{Cosh}\,2\beta(x - x_2) + \beta^2 + \alpha^2].$$

Die Flußgeschwindigkeit ist also

$$\frac{2(U-E)v}{U\,\mathrm{Cosh}\,2\beta(x-x_2) + U - 2E}$$

und die Zeit, die nötig ist, um die Strecke $x_1 \to x_2$ mit der Flußgeschwindigkeit zu durchlaufen, ist

$$T = \frac{1}{2(U-E)v}\left[\frac{U}{2\beta}\,\mathrm{Sinh}\,2\beta(x_2 - x_1) + (U - 2E)(x_2 - x_1)\right].$$

Viel klarer tritt die physikalische Bedeutung der Flußgeschwindigkeit hervor, wenn wir statt eines stationären Korpuskularstrahls eine gedämpfte kugelsymmetrische Welle betrachten, welche den radioaktiven Zerfall darstellt*.

* G. Gamow, ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928; **53**, 601, 1929; J. Kudar, ebenda **53**, 61, 95, 134, und **54**, 297, 1929; Chr. Møller, ebenda **55**, 451, 1929; R. H. Fowler und A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. (A) **124**, 493, 1929.

In diesem Falle gelten:

$$\psi_{\mathrm{I}} = \frac{1}{r} e^{\frac{2\pi i E}{h} t} \cdot e^{-\alpha r}$$

$$\psi_{\mathrm{II}} = \frac{1}{r} e^{\frac{2\pi i E}{h} t} (A e^{\beta r} + B e^{-\beta r})$$

$$\psi_{\mathrm{III}} = \frac{1}{r} e^{\frac{2\pi i E}{e} t} \cdot C(e^{\alpha r} - e^{-\alpha r}),$$

wobei $\alpha = i\frac{2\pi\sqrt{2mE}}{h}$, $\beta = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2m(U-E)}$, $E = E_0 + \frac{ih\lambda}{4\lambda}$; A, B, C und E sind durch die Kontinuitätsbedingungen

$$\psi_{\mathrm{III}}(r_1) = \psi_{\mathrm{II}}(r_1) \qquad \psi_{\mathrm{II}}(r_2) = \psi_{\mathrm{I}}(r_2)$$

$$\left.\frac{\partial \psi_{\mathrm{III}}}{\partial r}\right|_{r_1} = \left.\frac{\partial \psi_{\mathrm{II}}}{\partial r}\right|_{r_1} \qquad \left.\frac{\partial \psi_{\mathrm{II}}}{\partial r}\right|_{r_2} = \left.\frac{\partial \psi_{\mathrm{I}}}{\partial r}\right|_{r_2}$$

bestimmt. Für E_0 gilt

$$\mathrm{tg}\left(\frac{2\pi r_1}{h}\sqrt{2mE_0}\right) = -\sqrt{\frac{E_0}{U-E_0}}.$$

So ergibt sich

$$|\psi_{\mathrm{II}}|^2 = \frac{e^{-\lambda t}}{r^2} \cdot \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\beta^2} \mathrm{Cosh}\, 2\beta(r - r_2)$$

$$\mathfrak{s}_{\mathrm{II}} = \frac{e^{-\lambda t}}{r^2}\left[\frac{\lambda(\beta^2-\alpha^2)}{4\beta^3} \mathrm{Sinh}\, 2\beta(r-r_2) + \sqrt{\frac{2E_0}{m}}\right].$$

Daraus folgt die Zeitdauer der Bewegung mit der Flußgeschwindigkeit $\frac{\mathfrak{s}_{\mathrm{II}}}{|\psi_{\mathrm{II}}|^2}$ von r_1 bis r_2:

$$T = \frac{1}{\lambda} \log \frac{a}{a - \mathrm{Sinh}\, 2\beta(r_2 - r_1)}$$

worin*

$$a = \frac{16\pi}{h\lambda} \cdot \frac{(U-E_0)^{3/2} E_0^{1/2}}{U}.$$

In einer demnächst erscheinenden Mitteilung hat Verfasser darauf hingewiesen**, daß bei der gedämpften kugelsymmetrischen Welle durch die Bedingung

$$\text{Flächenstrom} = \text{const.}$$

---

* Der Nenner unter dem Logarithmus ist immer positiv, da

$$\lambda = \frac{32\pi}{h} \cdot \frac{(U-E_0)^{3/2} E_0^{3/2} \cdot e^{-\frac{2\pi}{h}\sqrt{2m(U-E_0)}\cdot(r_2-r_1)}}{U^2\left[1 + \frac{2\pi}{h} r_1 \sqrt{2m(U-E_0)}\right]}$$

vgl. Møller, l. c.; Kudar, l. c.

** „Über den Zusammenstoß zwischen freien und gebundenen α-Teilchen". ZS. f. Phys.

eine Geschwindigkeit definiert ist. Nun ist diese Geschwindigkeit mit der Flußgeschwindigkeit identisch. Der Flächenstrom ist nämlich

$$S = 4\pi r^2 s$$

und für gedämpfte Wellen gilt

$$\frac{1}{4\pi r^2}\frac{\partial S}{\partial r} = \lambda |\psi|^2.$$

Aus der Bedingung $S = \text{const.}$ folgt

$$-\lambda S + \frac{\partial S}{\partial r}\cdot\frac{dr}{dt} = 0,$$

woraus

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\lambda S}{\frac{\partial S}{\partial r}}, \text{ d. h: } \frac{dr}{dt} = \frac{s}{|\psi|^2}.$$

Die Lebensdauer radioaktiver Atomkerne ist individuell unbestimmt. Dementsprechend kann die Verweilzeit in der Potentialschwelle nur einen statistischen Sinn haben. Im Gebiet der negativen kinetischen Energie muß die Kausalität aufhören.

Anmerkung bei der Korrektur. Wie ich erst nachträglich erfahren habe, hat bereits H. Mandel (ZS. f. Phys. **45**, 49, 1927) die Theorie eines V_n in V_{n+p} in die Relativitätstheorie eingeführt. Durch den grundlegenden Begriff der Relativität der Substanz unterscheidet sich die vorliegende Theorie von den früheren mehr dimensionalen Auffassungen.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Inst. f. phys. Chemie und Elektrochemie.)

Ionisations- und Dissoziationsvorgänge in einfachen Gasen.

Von **H. Kallmann** und **B. Rosen** in Berlin-Dahlem.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. August 1929.)

Bei der massenspektrographischen Untersuchung der Ionisationsprodukte einfacher Gase ergab sich, daß die bisherigen Messungen nur undeutliche Resultate liefern konnten, da der Ladungsaustausch zwischen Ionen und neutralen Molekülen nicht genügend berücksichtigt wurde. Nunmehr findet man in N_2, O_2, CO_2 und CO im wesentlichen nur primäre Ionisationsprodukte, und zwar in CO_2 außer CO_2^+-Ion auch CO^+- und C^+-Ion.

Den Ausgangspunkt der im folgenden beschriebenen Versuche bildeten folgende Überlegungen: Hogness und Lunn* haben als erste gefunden, daß bei der Ionisierung von Stickstoff durch Elektronenstoß oberhalb 24 Volt außer Molekülionen auch Atomionen gebildet werden, und zwar deuten sie ihre Ergebnisse so, daß der Primärvorgang eine Ionisation + Anregung des Moleküls ist und daß durch einen zweiten sekundären Prozeß (Zusammenstoß des angeregten Molekülions mit einem normalen Stickstoffmolekül) dieses angeregte Molekülion nach der Formel

$$N_2^+ = N + N^+$$

zerfällt. Sie werden zu diesem Schlusse durch die Beobachtung geführt, daß das Intensitätsverhältnis J_{N^+} zu $J_{N_2^+}$ mit wachsendem Drucke ansteigt.

Auffallend und für uns nicht recht verständlich war bei diesen Versuchen, daß die Autoren bei genügend hohen Spannungen und genügend hohen Drucken etwa 70% Atomionen, bezogen auf die Gesamtausbeute an Ionen, finden. Das heißt, daß bei genügend hohen Spannungen (etwa 40 Volt) beinahe jeder primäre Ionisationsprozeß schon so vor sich geht, daß nicht nur ein gewöhnliches Molekülion, wie es von Elektronen mit weniger als 24 Volt Geschwindigkeit gebildet wird, entsteht, sondern ein Molekülion welches noch mindestens 8 Volt Energie mitbekommt. Es ist nun außerordentlich merkwürdig, und es ist noch niemals beobachtet worden, daß solche doppelte Anregungsprozesse mit einer Ausbeute von 70% vor sich gehen. Ferner ist zu bedenken, daß in den meisten anderen einfachen Gasen solche sekundären Prozesse überhaupt nicht gefunden worden sind, und daß bei ihnen im allgemeinen nur primäre Atomionenbildung auftritt und diese

* Phys. Rev. **26**, 786, 1925.

mit einer Ausbeute von nur wenigen Prozenten, wie es nicht anders zu erwarten ist.

Diese Überlegungen haben uns vermuten lassen, daß die bisherigen Deutungen der Ionisations- und Dissoziationsprozesse im Stickstoff nicht zutreffend sein können und vielleicht noch eine andere Erklärungsmöglichkeit besteht.

Wir haben nun neue eingehende Versuche mit einem Massenspektrographen (die Anordnung der Apparatur ist aus Figur 1 ersichtlich) zunächst an Stickstoff angestellt und konnten mit den früheren Versuchen keine Übereinstimmung erzielen. Es zeigte sich nämlich, daß die Intensität der verschiedenen Ionenarten vom Gasdruck im Magnetraum der Apparatur ganz wesentlich beeinflußt war. Es ergab sich also, daß bei gleichen Bedingungen im Ionisationsraum die Intensitäten je nach dem Druck im Magnetraum ganz verschieden waren; — es war eine meßbare Ionenabsorption im Magnetraum vorhanden und diese war für verschiedene Ionenarten beträchtlich verschieden. Es zeigte sich allgemein, daß die Molekülionen selektiv stark absorbiert wurden*.

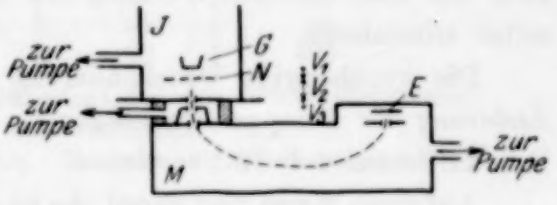


Fig. 1.

Haben wir also 2 Ionenarten, die mit bestimmter Intensität unabhängig vom Druck im Ionisationsraum gebildet wurden, und werden diese beiden Ionenarten im Magnetraum verschieden stark absorbiert, so verändert sich das gemessene Intensitätsverhältnis mit wachsendem Druck, obwohl ursprünglich die Ionenbildung unabhängig vom Druck war. Wird z. B. das Molekülion stärker absorbiert als das Atomion, so wird auch bei ursprünglicher Unabhängigkeit vom Druck das Verhältnis $J_{N^+} : J_{N_2^+}$ mit wachsendem Drucke ansteigen. Man bekommt dann ähnliche Kurven wie sie Hogness und Lunn publiziert haben, ohne daß man daraus auf die sekundäre Natur der gebildeten Atomionen schließen darf.

Um zur eindeutigen Messung zu kommen, haben wir die Absorption der verschiedenen Ionenarten gemessen und haben im Gegensatz zu den früheren Untersuchungen die Versuchsreihen, die zur Bestimmung der

---

* Diese selektive Absorption der Molekülionen beruht nicht etwa auf einer Dissoziation beim Zusammenstoß dieser schnellen Molekülionen mit Gasmolekülen. Sie rührt vielmehr von einer Umladung der Ionen her. Wir werden darüber demnächst ausführlich berichen. (Siehe auch unsere vorläufige Mitteilung in den Naturwissenschaften.) Naturwissensch. **17**, 707, 1929.

Natur der gebildeten Ionen dienen sollten, immer so vorgenommen, daß bei der Druckvariation der Druck nur im Ionisationsraum geändert wurde und im Magnetraum praktisch konstant geblieben ist. Wesentlich ist dabei, daß der Abstand Netz – Platte nur etwa 1 cm betrug, während die Strecken, die die Ionen im Magnetraum zu durchlaufen haben, etwa 15 cm lang waren. Somit war der Einfluß der Ionenabsorption bis zu verhältnismäßig hohen Drucken im Ionisationsraum ziemlich gering. Da wir gleichzeitig auch die Absorption genau untersucht haben, indem die dazu benutzten Meßreihen bei konstant bleibendem Druck im Ionisationsraum und variablem Druck im Magnetraum durchgeführt waren, so konnten wir auch die absorbierende Wirkung der Druckerhöhung im Ionisationsraum selbst eliminieren.

Die unabhängige Druckänderung in beiden Räumen geschah durch Änderung der Pumpgeschwindigkeit. Bei sehr engem Spalt konnten wir Druckdifferenzen 1:100 erreichen.

Auf diese Weise sind sämtliche im folgenden beschriebenen Ergebnisse erhalten worden. Wir beginnen mit der Untersuchung des Stickstoffs.

1. Stickstoff. Im Einklang mit den früheren Ergebnissen haben wir zunächst festgestellt, daß Stickstoffmolekülionen bei etwa 16 Volt entstehen, daß dagegen Stickstoffatomionen erst bei 24 Volt gebildet werden. Das Intensitätsverhältnis $N_2^+ : N_1^+$ ist bei sehr kleinen Drucken und bei etwa 30 Volt Elektronenenergie ungefähr von der Größenordnung 50:1. Dieses Verhältnis ist stark von der Spannung abhängig, weil die Anregungskurve für beide Ionenarten verschieden ist. Bei Vergrößerung des Druckes wird das Verhältnis kleiner, wie es früher von Hogness und Lunn festgestellt wurde. Die Ursache ist aber nicht die sekundäre Ionenbildung, sondern ausschließlich die verschiedene Absorption im Magnetraum. Wir konnten auch bei sehr kleinen Drucken im Ionisationsraum (von der Größenordnung 10^{-3} mm Hg) Intensitätsverhältnisse 4 : 1 zugunsten des Atomions erzielen, indem der Druck im Magnetraum entsprechend erhöht wurde. Vom Druck im Ionisationsraum selbst ist dieses Verhältnis im Falle des N_2 nur sehr wenig abhängig. Wir konnten feststellen, daß bei gleichbleibendem Druck im Magnetraum und Vergrößerung des Druckes im Ionisationsraum das Verhältnis der Ionenintensitäten nicht wesentlich verändert wurde, und zwar in Druckbereichen von 10^{-4} bis 10^{-2} mm Hg. Das Verhalten der Ionenintensitäten bei Variation des Druckes im Ionisations- bzw. Magnetraum ist am besten aus der Tabelle 1 ersichtlich. Abschließend kann man sagen, daß im Stickstoff mit merklicher Häufigkeit nur primäre Ionisationsprozesse vorkommen, und zwar bildet die Zahl der primär

gebildeten Atomionen nur wenige Prozente der Molekülionen, bei 50 Volt Elektronenenergie etwa 5%. Alle dem widersprechenden früheren Ergebnisse sind offenbar durch ungleiche Absorption der verschiedenen Ionenarten vorgetäuscht.

Tabelle 1.

Druck		Intensitäten	
I.	II.	N^+	N_2^+
$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	175	> 3000
$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	105	2000
$3 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	85	750
$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	55	160
$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	45	40
$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	20	400

Intensitäten (in willkürlichen Einheiten) der von 50 Volt-Elektronen gebildeten Stickstoffionen.
I. Druck im Ionisationsraum. II. Druck im Magnetraum.

2. Sauerstoff. Die früheren Ergebnisse der massenspektroskopischen Untersuchung des Sauerstoffs haben gezeigt, daß, ähnlich wie im Stickstoff, nur zwei Ionenarten O_2^+ und O^+ bei 13,5 bzw. 20 Volt auftreten. Im Gegensatz zu Stickstoff haben Hogness und Lunn* schon damals nur primäre Ionisationsprozesse angenommen. Die Ursache dieses ungleichen Verhaltens ist die, daß die Absorption der beiden gebildeten Ionenarten nicht so verschieden ist, wie die des Stickstoffs. Dadurch findet man auch bei relativ hohen Drucken wenig Änderung im Intensitätsverhältnis. Bei gleichbleibendem Druck im Ionisationsraum und Erhöhung des Druckes im Magnetraum findet man aber auch im Sauerstoff eine Veränderung dieses Verhältnisses zugunsten des Atomions.

3. Kohlenoxyd. CO wurde in der letzten Zeit Gegenstand einer eingehenden Untersuchung von Hogness und Kvalnes**. Wir können ihre Ergebnisse insoweit bestätigen, daß im CO hauptsächlich CO^+, C^+ und O^+-Ionen gebildet werden.

Wir möchten aber im Gegensatz zu diesen Autoren annehmen, daß alle drei Ionenarten primär gebildet werden. Aus der Tabelle 2 ergibt sich nämlich, daß die Druckabhängigkeit der Intensitätsverhältnisse durch eine starke Absorption der O^+ und CO^+-Ionen im Magnetraum bedingt ist. Bei konstantem Druck im Magnetraum und variablem Druck im Ionisations-

* Phys. Rev. **27**, 732, 1926.
** Ebenda **32**, 936, 1928.

raum sind diese Intensitätsverhältnisse praktisch unabhängig vom Druck. Man muß also wohl primäre Bildung annehmen.

Tabelle 2.

Druck		Intensitäten		
I.	II.	C^+	O^+	CO^+
$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$	40	8	1000
$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	30	2	210
$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	20	0	12
$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$	150	12	1000

Intensität (in willkürlichen Einheiten) der in CO von 50 Volt-Elektronen gebildeten Ionen.
I. Ionisationsraum. II. Magnetraum.

4. Kohlensäure. Da Kohlensäure bis jetzt massenspektroskopisch noch nicht untersucht wurde, wollen wir auf diese Messungen etwas näher eingehen. Die Ionenarten, die bei einem Elektronenstoß in Kohlensäure hauptsächlich entstehen, sind folgende: C^+, O^+, CO^+, CO_2^+. Auch hier konnten wir keine sekundären Prozesse mit Sicherheit nachweisen. Bei konstant gehaltenem Druck im Magnetraum ändern sich die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Ionen nur sehr unwesentlich. Die Variation des Druckes im Magnetraum zeigte auch hier eine ungleiche Absorbierbarkeit einzelner Ionenarten, und zwar findet man bei CO die größte Abschwächung mit Vergrößerung des Druckes, die anderen Ionenarten werden alle ungefähr gleich stark absorbiert.

Man findet (siehe Fig. 2) außer CO_2^+-Molekülionen, die bei etwa 14 Volt entstehen, vor allem CO^+-, O^+- und C^+-Ionen.

Auf Grund ihrer Entstehungsspannungen möchten wir die aufgefundenen Primärprozesse folgendermaßen deuten:

Ionenart	Primärprozeß	Entstehungsspannung
CO^+	$CO_2 \rightarrow CO^+ + O + e$	18
O^+	$CO_2 \rightarrow CO + O^+ + e$	17
C^+	$CO_2 \rightarrow C^+ + O + O + e$	29

Energetisch können CO^+ und O^+ unter Berücksichtigung der neuen Werte für die CO- und O_2-Dissoziationsenergien erst bei etwa 19 Volt entstehen. Tatsächlich beobachtet man bei dieser Spannung ein starkes Anwachsen ihrer Intensität. Daß sie mit geringer Intensität auch schon 1 bis 2 Volt tiefer beobachtet werden, möchten wir mit der Anregung von Kernschwingungen am Glühdraht in Zusammenhang bringen. Außer

diesen Vorgängen sind noch die Primärprozesse $CO_2 \rightarrow C + O_2^+$ und $CO_2 \rightarrow C^+ + O_2$ bei einer Energie von 24 Volt bzw. 22 Volt zu erwarten. Von beiden Prozessen haben wir keine Spur gefunden. O_2^+-Ionen finden wir bei kleinen Drucken überhaupt nicht. C^+-Ionen erst bei einer viel höheren Elektronenenergie, und zwar stimmt diese Energie gerade mit der Zerfallsenergie der Kohlensäure in ein C-Ion und zwei O-Atome überein.

Unser Resultat besagt also, daß ein Zerfall von CO_2 in C und O_2 nicht vorkommt. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit den neuesten

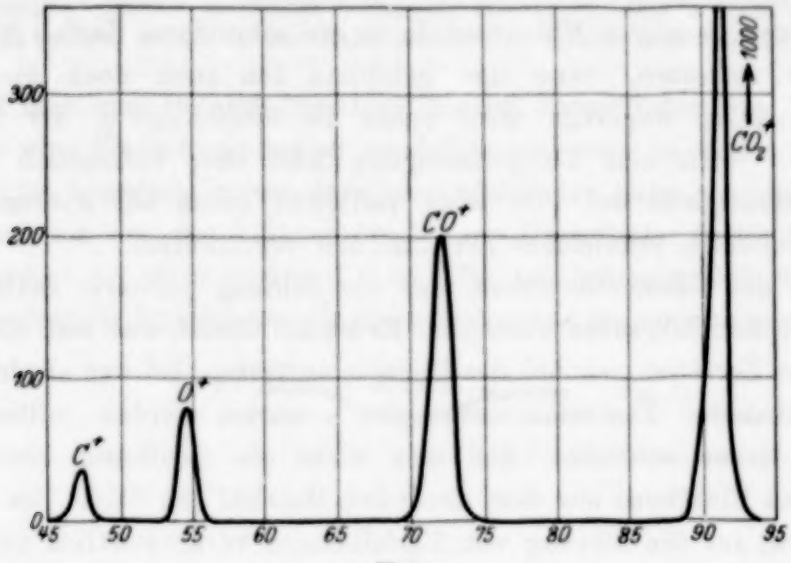


Fig. 2.

Dielektrizitätskonstanten-Untersuchungen an CO_2. Nach diesen ist die CO_2-Molekel annähernd ein lineares Gebilde mit einem C-Atom in der Mitte und den beiden O-Atomen an der Seite. Es ist verständlich, daß solches Gebilde nicht in C und O_2 zerfallen kann. Nach unseren Messungen treten also außer dieser durch die Gestalt der CO_2-Molekel verbotenen Zerfallsmöglichkeit alle anderen auf.

Außer diesen Ionenarten haben wir bei hohen Spannungen und großen Drucken gelegentlich auch Spuren von O_2^+- und C_2^+-Ionen gefunden. Die Ausbeute an diesen Ionen scheint mit wachsendem Drucke anzusteigen. Wir können aber noch nicht eindeutig feststellen, auf welchen Elementarprozeß die Bildung dieser Ionen zurückzuführen ist.

Überblickt man die bisherigen Ergebnisse der Ionenstrahlanalyse, so hat man vor allem festzustellen, daß primäre Dissoziationsprozesse überwiegen. An sekundären Prozessen treten vor allem Anlagerungsreaktionen und Umladereaktionen auf. Ein sekundärer Zerfallsprozeß aber, wie man

ihn bisher beim N_2 angenommen hatte, scheint offenbar sehr selten zu sein. Dies dürfte unter anderem wohl auch damit zusammenhängen, daß ein sekundärer Zerfallprozeß nur dann auftreten kann, wenn ein angeregtes Ion, dessen innere Energie größer als die zur Dissoziation notwendige Energie ist, so lange lebt, daß es im Mittel wenigstens einen Zusammstoß erleiden kann. Das bedeutet bei den verwendeten Drucken eine Lebensdauer von 10^{-5} bis 10^{-6} Sekunden. Nun weiß man aber, daß solche metastabilen Gebilde infolge Auger-Prozesse nach einer bestimmten Zeit spontan zerfallen, und man möchte annehmen, daß ihre Lebensdauer nur im Falle von Übergangsverboten größer sein dürfte als 10^{-6} Sekunden.

Bei zweiatomigen Molekülen kann ein sekundärer Zerfall überhaupt nur dann auftreten, wenn das gebildete Ion auch noch gleichzeitig elektronenmäßig angeregt wird (ohne Berücksichtigung der Molekülrotation). Solch eine Doppelanregung tritt aber vermutlich nur mit geringer Häufigkeit auf. So wird vielleicht schon aus diesem Grunde allein das Fehlen sekundärer Zerfallsionen verständlich.

Über den Elementarprozeß, der zur Bildung primärer Zerfallsionen führt, läßt sich folgendes aussagen: Es ist auffallend, daß fast alle bisher gefundenen Zerfallsionen bei der Energie auftreten, bei der sie frühestens gemäß bekannter Dissoziationsenergien erwartet werden sollten. Wir möchten daraus schließen, daß man nicht die Loslösung eines fester gebundenen Elektrons aus dem neutralen Molekül (an Stelle des lockerst gebundenen) für die Bildung von Zerfallsionen verantwortlich zu machen hat. Wir glauben vielmehr, daß vor allem Kernschwingungsanregung, vielleicht auch manchmal eine weitere Elektronenanregung das Auftreten der Zerfallsionen verursacht. Dann ist das Auftreten der Zerfallsionen jedesmal bei den berechneten Energien durchaus verständlich. Auch glauben wir, wie eine genauere Überlegung zeigt, so am ehesten die Tatsache erklären zu können, daß die Bildungswahrscheinlichkeit für die Zerfallsionen sehr viel langsamer mit der Energie der stoßenden Elektronen ansteigt als die der zuerst gebildeten Molekülionen.

Über die Existenz stationärer Zustände.

Von **R. Peierls** in Leipzig.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1929.)

Für einen speziellen Typus von Potentialfunktionen, wie sie bei Problemen der Molekülbildung auftreten, werden die Bedingungen für die Existenz stationärer Bahnen aufgestellt. Es ergibt sich unter anderem, daß bei einer einfachen „Potentialmulde" immer stationäre Lösungen existieren. Das braucht aber nicht zu gelten, sobald in der Nähe abstoßende Kräfte wirksam sind.

Hat man eine Potentialfunktion, die im Unendlichen den Wert Null annimmt (der Einfachheit halber im folgenden stets in einem Freiheitsgrad), so ist klassisch immer dann eine stationäre Bahn vorhanden, d. h. eine Bahn, bei der das Teilchen nicht ins Unendliche fortläuft, sobald das Potential an einer Stelle < 0 ist. Es ist bekannt, daß wegen der Existenz einer Nullpunktsenergie diese Bedingung quantenmechanisch noch

Fig. 1.

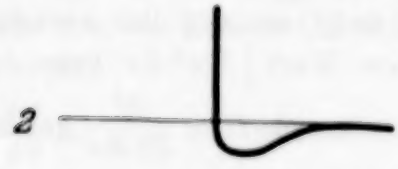


Fig. 2.

nicht genügt. Zuweilen nimmt man einfach an, daß diese Nullpunktsenergie gleich $\frac{1}{2}h\nu$ ist, wobei sich ν aus der zweiten Ableitung des Potentials am Nullpunkt bestimmt, indem man dort die Kurve durch eine Parabel annähert und die Frequenz des zugehörigen harmonischen Oszillators bestimmt. Diese Approximation ist aber immer dann unzulässig, wenn die Eigenfunktionen in das Gebiet hineinreichen, wo die Kurve schon merklich von der Parabel abweicht, also immer, wenn dieses Kriterium aussagen würde, daß es keine negativen (d. h. in diesem Falle stationären) Eigenlösungen gibt. Sie versagt daher schon für den einfachsten Fall, in dem das Potential überall $\leqq 0$, im Unendlichen $= 0$ und an mindestens einer Stelle negativ ist (Fig. 1). Dann gibt es nämlich immer mindestens einen negativen Eigenwert, während man bei Annahme einer Nullpunktsenergie $\frac{1}{2}h\nu$ bei hinreichend flacher Mulde keinen mehr erhalten dürfte.

Zum Beweis beachte man, daß die Schrödingergleichung aus dem Variationsprinzip

$$J = T + U = \frac{h^2}{8\pi^2 m}\int\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2 dx + \int V\psi^2\,dx = \text{Extremum} \qquad (1)$$

folgt* mit der Bedingung

$$\int\psi^2\,dx = 1. \qquad (1\,a)$$

Die Eigenwerte des Problems sind die stationären Werte des Integrals, insbesondere der tiefste Eigenwert das kleinste Extremum, d. h. der kleinste Wert, den das Integral J überhaupt annehmen kann. Seine Existenz soll hier vorausgesetzt werden. Findet man also eine Funktion, die das Integral J negativ macht, so muß es mindestens einen negativen Eigenwert geben. Sei $x = 0$ der Punkt mit dem kleinen V, so ist eine solche Funktion:

$$\psi = \begin{cases} B\cdot\cos\dfrac{\pi x}{2a} & |x| \leqq a \\ 0 & |x| > a \end{cases} \qquad (2)$$

Da es nur auf das Vorzeichen von J ankommt, kann man den Normierungsfaktor B fortlassen. Ferner ist es erlaubt, ψ als Vergleichungsfunktion zuzulassen, obwohl die Ableitung nicht stetig ist, da man ψ durch Funktionen mit stetiger Ableitung approximieren kann, wie man leicht einsieht. Setzt man (2) in (1) ein und läßt a wachsen, so geht U gegen den konstanten negativen Wert $\int V\psi^2\,dx$ bzw. gegen $-\infty$, wenn V nicht integrierbar ist, während $T = \dfrac{h^2}{32\,ma}$ gegen Null geht. Bei hinreichend großem a wird also J negativ werden.

Trotzdem kann der Fall eintreten, daß es keine negativen Eigenwerte mehr gibt, sobald das Potential nicht nur anziehend, sondern auch abstoßend wirkt, wie es z. B. bei Molekülen der Fall ist. Wir wollen einen solchen Fall der Kürze halber gemäß Fig. 2 schematisieren: Im Unendlichen sei das Potential Null, nehme dann langsam zu einem negativen Werte am Punkte $x = 0$ ab (die Monotonie ist belanglos) und wird an diesem Punkte plötzlich sehr groß positiv. Statt der letzten Bedingung kann man auch die Randbedingung $\psi = 0$ für $x = 0$ ansetzen. Hier versagt unsere Schlußweise, weil die Funktion (2) die Randbedingung nicht erfüllt. Wählt man aber etwa eine Funktion, die dieselbe Form hat, aber nur am Nullpunkt plötzlich abnimmt, so liefert dieser abnehmende Zweig noch einen Beitrag zu T, den man nur verkleinern

* E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 1926.

kann, wenn man das Maximum von ψ sehr weit nach außen verschiebt. Aber dann ist man, wenn V schnell abnimmt, gezwungen, auch U zu verkleinern.

Jedenfalls ist aber auch in diesem Falle die Existenz nicht allein von der Funktionsform abhängig, denn man sieht, daß man, wenn man ein beliebiges V proportional mit sich selbst vergrößert, bei beliebiger Vergleichsfunktion schließlich erreicht, daß U dem Betrage nach größer wird als T.

Ist ferner $\int_0^\infty V\,dx$ nicht endlich, d. h. nimmt V wie $1/r$ oder langsamer ab, so kann man sich mit einer zu der obigen genau analogen Vergleichsfunktion ψ, bei der nur ein sin statt des cos verwendet wird, davon überzeugen, daß es immer einen negativen Eigenwert gibt.

Andererseits gibt es aber Fälle, in denen das nicht mehr der Fall ist. Um das zu zeigen, betrachten wir die Lösung der Gleichung, die für $x = +\infty$ einem konstanten Grenzwert zustrebt, und für die $E = 0$ ist. Erfüllt sie zufällig die Randbedingung für $x = 0$, und hat sie sonst keinen Knoten, so gehört sie zum tiefsten Eigenwert; dann ist also der tiefste Eigenwert nicht negativ. Erfüllt sie die Randbedingung nicht, und verschwindet überhaupt nicht für $x \geqq 0$, so gilt dasselbe, denn dann kann man durch Verkleinern von E sicher nicht erreichen, daß man in $x = 0$ einen Knoten erhält.

Wir setzen nun $\frac{d\psi}{dx} = \varrho \cdot \psi$ und machen die Substitution $x = 1/z$. Dann erhalten wir die Gleichung

$$\frac{d\varrho}{dz} = -\frac{8\pi^2 m}{h^2}\frac{V}{z^2} + \frac{\varrho^2}{z^2} \tag{3}$$

mit der Randbedingung $\varrho = 0$ für $z = 0$. Die Bedingung dafür, daß ψ einen Knoten hat, ist $\varrho = \infty$, denn es können dort nicht sämtliche Ableitungen von ψ verschwinden. Lösen wir nun die Gleichung (3) durch das übliche Näherungsverfahren, indem wir das Glied mit ϱ^2 zunächst streichen, und dann in sukzessiven Näherungen berücksichtigen, so erhalten wir für ϱ eine Reihe. Multipliziert man V mit einem konstanten Faktor b, so erhält man eine Potenzreihe in b. Hat diese Reihe für alle positiven z einen endlichen Konvergenzradius, so kann man b so klein wählen, daß ϱ noch sicher endlich bleibt. Dann kann ψ keinen Knoten haben und der Satz ist bewiesen. Man überzeugt sich leicht davon, daß

die Reihe sicher für mindestens einen Wert $b > 0$ konvergiert, wenn der Koeffizient des ersten Gliedes endlich ist. Dieser ist aber

$$-\int_0^z \frac{V}{z^2}\,dz = \int_z^\infty V\,dx.$$

Ist also das Integral über V endlich, so kann man es stets so weit verkleinern, daß es keinen negativen Eigenwert mehr gibt.

Praktisch ist das immer für die Bindung zwischen neutralen Teilchen der Fall (homöopolare Moleküle, Polarisationsbindung), so daß dabei der vorstehende Umstand eine Rolle spielen könnte. Allerdings ergeben sich deswegen keine praktischen Konsequenzen, weil Moleküle mit so kleiner Bindungsenergie, für die die obige Frage eine Rolle spielt, im allgemeinen bereits thermodynamisch instabil sind. Die Nullpunktsenergie wächst jedoch mit abnehmender Breite der „Mulde", so daß sie für die Kerne schon eine Rolle spielen könnte.

Die vorstehenden Überlegungen wurden auf Anregung von Herrn Prof. Heisenberg ausgeführt, dem dafür, sowie für sein dauerndes förderndes Interesse auch hier der herzlichste Dank ausgesprochen werden soll.

Leipzig, August 1929.

Ein Gas in gekreuzten Feldern nach der Quantenmechanik.

Von **K. F. Niessen*** in Madison, Wisc.

(Eingegangen am 13. Juli 1929.)

Es wird untersucht, ob nach der Quantenmechanik ein starkes Magnetfeld die elektrische Polarisation eines Gases abändern kann, welche darin von einem beliebig gerichteten elektrischen Felde erregt wurde. Interessant ist die Frage nur, wenn das Gas keinen gewöhnlichen Richteffekt zeigt, so daß entweder in jedem Molekül das skalare Produkt der elektrischen und magnetischen Momente (identisch oder zeitlich) verschwindet, oder es ebenso viele Moleküle gibt mit einem bestimmten Wert dieses Produkts wie mit dem entgegengesetzten. Für solch ein Gas finden wir dann für den erwähnten Einfluß einen Wert, der im Falle paralleler Felder mit dem klassischen übereinstimmt, aber im Falle senkrecht gekreuzter Felder davon abweicht. Obiges wird nur gezeigt für gewissermaßen starre Moleküle, deren elektrische und magnetische Momente von unveränderlicher Größe sind, so daß wir starke Anregungen durch Änderung der Elektronenkonfiguration und Beeinflussung der Momente durch die bei den rotierenden Molekülen auftretende Zentrifugalkraft ausschließen.

§ 1. Einleitung. Ein elektrisches Moment in der Richtung des elektrischen Feldes F bezeichnen wir mit m_F und ein magnetisches Moment in der Richtung des Magnetfeldes H mit m_H.

Beziehen diese sich auf ein Molekül, so brauchen wir für die Polarisation des Gases den Zeitmittelwert ($\overline{m}_F$ oder $\overline{m}_H$) von m_F bzw. m_H und diesen noch gemittelt über alle Moleküle ($\overline{\overline{m}}_F$ oder $\overline{\overline{m}}_H$) und multipliziert mit der Molekülzahl N pro Kubikzentimeter. — Wir fragen nun nach dem Einfluß von H auf $\overline{\overline{m}}_F$ oder nach demjenigen von F auf $\overline{\overline{m}}_H$. Wir beantworten in der vorliegenden Arbeit nur die erste Frage ausführlich, weil die zweite auf ähnliche Weise zu behandeln ist.

Wenn ein Molekül sich in irgend einem Zustande a befindet, wird seine Energie bei Anwesenheit beider Felder mit $W_a^{(F,H)}$ bezeichnet, und man hat für die Zeitmittelwerte $\overline{m}_F$ und $\overline{m}_H$ in diesem Molekül**

$$\overline{m}_F = -\frac{\partial W_a^{(F)}}{\partial F}, \quad \overline{m}_H = -\frac{\partial W_a^{(H)}}{\partial H}.$$

---

* Rockefellerfellow.

** Vgl. J. H van Vleck, Phys. Rev. **31**, 592, 1928.

Kommen die Moleküle im Gase in mehreren Zuständen a, b, c ... vor, so gilt für die über den ersten gemittelten Momente $\bar{m}_F$ und $\bar{m}_H$ bei Benutzung des Boltzmannschen Gesetzes:

$$\bar{m}_F = \frac{\Sigma_a - \frac{\partial W_a^{(F,H)}}{\partial F} e^{-\frac{W_a^{(F,H)}}{kT}}}{\Sigma_a e^{-\frac{W_a^{(F,H)}}{kT}}} = kT \frac{\partial Z}{\partial F}, \quad \bar{m}_H = kT \frac{\partial Z}{\partial H} \tag{1}$$

mit

$$Z = \log \Sigma_a e^{-\frac{W_a^{(F,H)}}{kT}} \tag{2}$$

als Logarithmus der Zustandssumme.

Mit Σ_a wird die Summierung über die anwesenden Zustände a, b, c ... angedeutet, genau so wie in meiner Arbeit über die Sättigung der Polarisation*. Dort wurden (in § 3) auch deformierbare Moleküle betrachtet, die zwar nur in Zuständen a, b, c ... vorkamen, aber doch theoretisch in stark angeregte Zustände A, B, C ... gebracht werden konnten. Das entsprach einer Einteilung der Energieniveaus nach van Vleck**.

Für die theoretisch mögliche Anregung nach A, B ... war es notwendig, eine oder mehrere der Hauptquantenzahlen in den Elektronenbewegungen zu erhöhen, was symbolisch angegeben wurde mit $n > n_0$. Hier vertritt n_0 die Gruppe aller Quantenzahlen im Normalzustand, deren „erlaubte“ Änderung eine große Energiezunahme ($\gg kT$) zur Folge hat.

Wir schließen nun in der vorliegenden Arbeit selbst die theoretische Möglichkeit von Zuständen $n > n_0$ aus, nehmen also an, daß die Elektronenkonfiguration immer dieselbe bleibt.

Die Zustände a, b, c (alle mit $n = n_0$) unterscheiden sich (bei Vernachlässigung des Elektronendralls) von dem Normalzustand hauptsächlich durch ihre Rotation. Neben dem gemeinschaftlichen $n = n_0$ führen wir nach van Vleck für diese Zustände einen Index j und die axiale Quantenzahl m ein. Der Index j umfaßt alle diejenigen Quantenzahlen (mit Ausnahme von m), deren erlaubte Sprünge Energieänderungen hervorbringen, die in bezug auf kT klein sind. Hierzu gehört auch die Rotationsquantenzahl, weil Sprünge dieser Zahl um ± 1, wie das Auswahlprinzip es fordert, in den wirklichen Molekülen keine beträchtliche Energieänderung hervorbringen.

* K. F. Niessen, Phys. Rev. **34**, 253, 1929, worauf mit l. c. verwiesen wird.
** J. H. van Vleck, Phys. Rev. **29**, 730, 1927.

Die Zustände a, b, c ... würden in van Vlecks Schreibweise z. B. mit (n_0, j, m), $(n_0 j' m)$, $(n_0 j' m')$ usw. angegeben sein.

Die Voraussetzung, daß $n > n_0$ unmöglich sei, ist natürlich mit der Wirklichkeit im Widerspruch, doch möchten wir annehmen, auf diese Weise den Hauptterm bekommen zu können in dem Einfluß des magnetischen Feldes auf die elektrische Polarisation. Sie gestattet uns, zu gleicher Zeit zu zeigen, wie die Quantenmechanik in diesem Problem der gegenseitigen Beeinflussung auf eine ganz andere Weise wie die klassische Quantentheorie eingreift.

§ 2. Aufstellung einer Formel für den Zustandslogarithmus Z. Auf Grund unserer Voraussetzung erstreckt sich die Summation in (1) und (2) über alle überhaupt möglichen Zustände. Diesem Umstande verdanken wir (wie in § 2, l. c., für starre Moleküle) die Möglichkeit einer einfachen Berechnung von Z.

Ist nämlich $E^{(F,H)}$ die Hamiltonsche Funktion bei Anwesenheit beider Felder, so hat man nach Born, Heisenberg und Jordan für jede beliebige Potenz p der Energie $W_a^{(F,H)}$

$$\{W_a^{(F,H)}\}^p = \Sigma_{b,c} S_{ab} \{E^{(F,H)}\}_{bc}^p S_{ca}^{-1} \tag{3}$$

bei Benutzung der Transformationsmatrix S. Die Zeichen Σ_b und Σ_c bedeuten dasselbe wie Σ_a.

Aus (3) folgt nun:

$$\Sigma_a \{W_a^{(F,H)}\}^p = \Sigma_{b,c} \{E^{(F,H)}\}_{bc}^p \Sigma_a S_{ca}^{-1} S_{ab}.$$

Weil nun, wie wir sahen, Σ_a sich über alle überhaupt möglichen Zustände erstreckt, gilt

$$\Sigma_a S_{ca}^{-1} S_{ab} = \delta_c^b,$$

$$\Sigma_a \{W_a^{(F,H)}\}^p = \Sigma_b [\{E^{(F,H)}\}^p]_{bb} = \Sigma_a [\{E^{(F,H)}\}^p]_{aa}. \tag{4}$$

Um den Einfluß von H auf m_p zu untersuchen, wird das Magnetfeld als sehr stark vorausgesetzt, und deshalb seine Richtung (sagen wir die z-Richtung) als Achse für die räumliche Quantelung (mittels m) angenommen. Die y-Achse legen wir in die durch H und F bestimmte Ebene, und es gilt dann

$$E^{(F,H)} = E^{(0,0)} - H\mathfrak{M}^z - F_z M^z - F_y M^y.$$

Deutsche Buchstaben beziehen sich immer auf magnetische und gewöhnliche auf elektrische Momente.

Da die e-Potenz in Z, (2), als eine Potenzreihe aufgefaßt werden kann, läßt sich unter Anwendung von (4) schreiben:

$$Z = \log \Sigma_a \left(e^{-\frac{E^{(F,H)}}{kT}}\right)_{aa} = \log \Sigma_a \left(e^{-\frac{E^{0,0} - H\mathfrak{M}^z - F_z M^z - F_y M^y}{kT}}\right)_{aa}. \tag{5}$$

In § 2, l. c., wo es sich um starre Moleküle im Falle $F = F$, $H = 0$ handelte, wurde gezeigt, daß die elektrische Polarisation des Gases ungeändert blieb, wenn die Diagonalelemente der ungestörten Hamiltonschen Funktion (dort H^0 genannt) alle gleich gesetzt wurden, wenigstens wenn die Energieänderung bei erlaubten Rotationsübergängen klein in bezug auf kT war. Auf ganz ähnliche Weise läßt sich auch hier beweisen, daß wir zur Berechnung der elektrischen Polarisation alle Diagonalelemente von E^{00} gleich nehmen dürfen, wiederum, wenn $h\nu_{\text{rot}} \ll kT$, was wirklich zutrifft. Die Größe $e^{-\frac{E^{00}_{aa}}{kT}}$ kommt dann als ein konstanter Faktor vor die Summe in (5).

Wir definieren weiter noch eine Matrix G mittels

$$G = \mathfrak{M}^z + w M^z + v M^y,$$

wo

$$w = \frac{F_z}{H}, \quad v = \frac{F_y}{H} \tag{6}$$

unbenannte Zahlen sind.

Nach Einführung einer neuen Hilfsgröße Z_0 bekommt man dann für $\bar{m}_F$ folgendes Rechenschema:

$$Z_0 = \log \frac{\Sigma_a \left(e^{\frac{GH}{kT}}\right)_{aa}}{N_a}, \quad \bar{m}_F = kT \frac{\partial Z_0}{\partial F}.$$

Die Konstante N_a, deren Einführung den Wert für $\bar{m}_F$ natürlich nicht beeinflußt, wird später zweckmäßig gewählt.

§ 3. Entwicklung und Berechnung des Zustandslogarithmus. Bei der Entwicklung der e-Potenz in Z_0 begegnen wir unten mehreren Summen wie

$$\Sigma_a G_{aa} = \Sigma_j \Sigma_m G_{n_0 j m,\, n_0 j m}, \quad \Sigma_a (G\,G\,G)_{aa} = \Sigma_j \Sigma_m (G\,G\,G)_{n_0 j m,\, n_0 j m}.$$

Diese verschwinden alle für ein Gas ohne Richteffekt, denn in solch einem Gase kann der Einfluß von H auf $\bar{m}_F$ sich nicht ändern, wenn die Richtung des Magnetfeldes umgekehrt wird, so daß in $\bar{m}_F$ alle Terme mit H, H^3 ... als Faktor fehlen müssen, d. h. daß die erwähnten Summen verschwinden werden.

Wählen wir nun für N_a die Zahl der Zustände a, über welche summiert wird, so ergibt sich

$$Z_0 = \log\left[1 - H^2 \frac{\Sigma_a (G\,G)_{aa}}{2 N_a k^2 T^2} + H^4 \frac{\Sigma_a (G\,G\,G\,G)_{aa}}{4!\, N_a k^4 T^4} \cdots\right].$$

Wird nach dem ersten Term in dem Einfluß von H auf $\bar{m}_F$ gefragt, so genügt die weitere Entwicklung bis

$$Z_0 = \frac{\Sigma_a (G\,G)_{aa}}{2 k^2 T^2 N_a} H^2 + \left[\frac{\Sigma_a (G\,G\,G\,G)_{aa}}{24 k^4 T^4 N_a} - \frac{1}{2}\left(\frac{\Sigma_a (G\,G)_{aa}}{2 k^2 T^2 N_a}\right)^2\right] H^4. \tag{7}$$

Zur Berechnung der Mittelwerte

$$\frac{\Sigma_a (G\,G)_{a\,a}}{N_a} \quad \text{und} \quad \frac{\Sigma_a (G\,G\,G\,G)_{a\,a}}{N_a}$$

wenden wir eine ähnliche Methode an wie in Phys. Rev., l. c. Neben dem raumfesten $x\,y\,z$-System wird ein molekülfestes $x'\,y'\,z'$-System eingeführt, dessen Stand in bezug auf das erstere durch Eulersche Winkel Θ, φ, ψ bestimmt sei. Auf ähnliche Weise wie im Anhang l. c. begründen wir die geometrische Zerlegung

$$G = (1) + (2) + (3) + (4) + (5) + (6). \tag{8}$$

$$(1) = (\mathfrak{M}^{x'} + w\,M^{x'}) \sin\vartheta \cos\psi,$$

$$(2) = (\mathfrak{M}^{y'} + w\,M^{y'}) \sin\vartheta \sin\psi,$$

$$(3) = (\mathfrak{M}^{z'} + w\,M^{z'}) \cos\vartheta,$$

$$(4) = v\,M^{x'} (\cos\vartheta \sin\varphi \cos\psi + \cos\varphi \sin\psi),$$

$$(5) = v\,M^{y'} (-\cos\vartheta \sin\varphi \sin\psi + \cos\varphi \cos\psi),$$

$$(6) = v\,M^{z'} \sin\vartheta \sin\varphi.$$

Nach der l. c. gefundenen Vorschrift müssen wir zur Berechnung von $\Sigma_a (G\,G)_{a\,a} : N_a$ zuerst den klassischen Mittelwert über die geometrischen Funktionen im Produkt $G\,G$ bilden und den dann kommenden Ausdruck über j mitteln.

Die erste Manipulation gibt wegen $\overline{\cos^2\vartheta} = \frac{1}{3}$ usw.

$$\frac{\Sigma_a (G\,G)_{a\,a}}{N_a} = \tfrac{1}{3}\,\overline{(\Sigma_i\,\mathfrak{M}^i\,\mathfrak{M}^i)}^j_{jj} + \tfrac{1}{3}\,(w^2 + v^2)\,\overline{(\Sigma_i\,M^i\,M^i)}^j_{jj}$$
$$+ \tfrac{1}{3}\,w\,\overline{(\Sigma_i\,\mathfrak{M}^i\,M^i)}^j_{jj} + \tfrac{1}{3}\,w\,\overline{(\Sigma_i\,M^i\,\mathfrak{M}^i)}^j_{jj}, \tag{9}$$

wo i die molekülfesten Achsen x', y', z' und j bekanntlich die Rotationsquantenzahl angibt.

Aus dem „σ-Type doubling phenomene“ wissen wir, daß die Elektronen sozusagen fortwährend ihre Umlaufsrichtung in ihrer „Bahn“ umkehren, so daß folglich gilt:

$$\overline{\Sigma_i (\mathfrak{M}^i\,M^i)}^j_{jj} = \overline{\Sigma_i (M^i\,\mathfrak{M}^i)}^j_{jj} = 0. \tag{10}$$

Weiter ist die Annahme, daß

$$\Sigma_i (\mathfrak{M}^i\,\mathfrak{M}^i)_{jj} = \mu^2, \quad \Sigma_i (M^i\,M^i)_{jj} = \mu^2 \tag{11}$$

beide unabhängig von j seien, in Übereinstimmung mit unserer Voraussetzung, nur unanregbare Moleküle zu betrachten; die oben definierten Größen μ und μ sind ja die magnetischen und elektrischen Momente des Moleküls, deren Beeinflussung durch die Zentrifugalkraft in nahezu starren Molekülen unschwer vernachlässigt werden kann.

Es ergibt sich also:

$$\frac{\Sigma_a (G\,G)_{aa}}{N_a} = \frac{\mu^2}{3} + (w^2 + v^2)\,\frac{\mu^2}{3}. \tag{12}$$

Der erste Term in (7) für Z_0 wird deshalb nur Terme liefern mit H^2, $w^2 H^2 = F_z^2$ und $v^2 H^2 = F_y^2$, aber keinen mit $H F_y$ oder $H F_z$, und kann demnach in $\bar{m}_F = kT\,\partial Z^0/\partial F$ niemals einen Beitrag geben, der H enthält.

Der Einfluß des Magnetfeldes auf die elektrische Polarisation muß also in dem zweiten Term von Z_0, (7), gesucht werden.

Dazu brauchen wir neben dem soeben berechneten Mittelwert noch

$$\Sigma_a (G\,G\,G\,G)_{aa} : N_a,$$

dessen Berechnung sehr kompliziert ist.

Nicht nur hat man hier viel mehr geometrische Funktionen zu mitteln, sondern hat auch in der weiteren Herleitung die Vertauschungsrelationen zu beachten. Während in (9) nur Produkte von vertauschbaren Faktoren auftraten, wird sich hier zeigen, daß die Mittelung der geometrischen Funktionen im ausgeschriebenen Produkt $G\,G\,G\,G$ auch Terme mit unvertauschbaren Faktoren liefert, wie z. B. $M^{x'}\,\mathfrak{M}^{y'}\,M^{x'}\,\mathfrak{M}^{y'}$ usw.

Hier greifen dann die folgenden Relationen ein:

$$L^{x'}\,L^{y'} - L^{y'}\,L^{x'} = L^{z'}\,i\,h/2\pi,$$
$$L^{x'}\,M^{y'} - M^{y'}\,L^{x'} = M^{z'}\,i\,h/2\pi,$$
$$L^{y'}\,M^{x'} - M^{x'}\,L^{y'} = -\,M^{z'}\,i\,h/2\pi,$$

und die zyklisch verwandten. $L^{x'}$, $L^{y'}$ und $L^{z'}$ sind dabei die Komponenten des Gesamtbahnimpulses der Elektronen. Bei Vernachlässigung des Elektronendralls gilt dann

$$\mathfrak{M}^i = \frac{-e}{2\,m\,c}\,L^i,$$

so daß auch die Momente $\mathfrak{M}$ und M ähnlichen Vertauschungsregeln unterworfen sind:

$$\mathfrak{M}^{x'}\,\mathfrak{M}^{y'} - \mathfrak{M}^{y'}\,\mathfrak{M}^{x'} = -\,i\,\beta\,\mathfrak{M}^{z'},$$
$$\mathfrak{M}^{x'}\,M^{y'} - M^{y'}\,\mathfrak{M}^{x'} = -\,i\,\beta\,M^{z'},$$
$$\mathfrak{M}^{y'}\,M^{x'} - M^{x'}\,\mathfrak{M}^{y'} = \quad i\,\beta\,M^{z'},$$

wo $\beta = \dfrac{h}{2\pi}\,\dfrac{e}{2\,m\,c}$ das Bohrsche Magneton darstellt.

Bei der Ausschreibung des Produkts $G\,G\,G\,G$ mit Hilfe von (8) begegnen wir Termen, wo die Teile (1) ... (6) alle oder teilweise in ungeraden Potenzen vorkommen, und anderen, die nur aus geraden Potenzen dieser Teile bestehen. Die erste Gruppe verschwindet ganz bei der

klassischen Mittelung über die geometrischen Funktionen; die zweite dagegen enthält nach Anwendung von

$$\overline{\sin^4\Theta\cos^4\psi} = \tfrac{1}{5}, \quad \overline{\sin^2\vartheta\sin^2\psi\cos^2\vartheta} = \tfrac{1}{15} \tag{13}$$

und dergleichen immer von Null verschiedene Terme. Von diesen interessieren uns aber nicht diejenigen mit $w^0 v^0$, $w^2 v^2$, w^4, v^4, denn diese geben mit H^4 multipliziert [wie es Gleichung (7) vorschreibt] in Z_0 nur Terme, die entweder H- oder nur F-Komponenten enthalten.

Wir brauchen deshalb nur zu berechnen

$$\Sigma_a (G\,G\,G\,G)_{aa} : N_a \sim \Sigma_a (I_{aa} + II_{aa}) : N_a \tag{14}$$

mit den Abkürzungen

$$I_{aa} = \sum_{k=1}^{k=3} [(k)(k)(k)(k)]_{aa} + \sum_{k,\,k'} [(k)(k)(k')(k') + (k)(k')(k)(k') + (k)(k')(k')(k)]_{aa},$$

$$II_{aa} = \sum_{k=1}^{k=3}\sum_{l=4}^{l=6} \Big[\begin{matrix} (k)(k)(l)(l) + (k)(l)(k)(l) + (k)(l)(l)(k) \\ + (l)(l)(k)(k) + (l)(k)(l)(k) + (l)(k)(k)(l) \end{matrix} \Big]_{aa},$$

wo k und k' (immer $\neq k$) von 1 bis 3 und l von 4 bis 6 läuft. Das Zeichen $\sim$ bedeutet, daß nur die uns interessierenden Terme mitgenommen wurden.

Für die Mittelwerte von I und II über die Eulerschen Winkel ergeben sich Ausdrücke, die eigentlich noch über j zu mitteln sind, was wir aber nicht explizite angeben werden. Man bekommt dann bei Benutzung von (13)

$$\frac{\Sigma_a I_{aa}}{N_a} = \tfrac{1}{5}\Sigma_i \{(\mathfrak{M} + w M)^4\}^i + \tfrac{1}{15}\{(\mathfrak{M} + w M)^4\}^{i,i'} \tag{15}$$

mit den neu eingeführten Symbolen

$$\left.\begin{aligned} \{(\ldots)^4\}^i &= (\ldots)^i(\ldots)^i(\ldots)^i(\ldots)^i, \\ \{(\ldots)^4\}^{i,i'} &= (\ldots)^i(\ldots)^i(\ldots)^{i'}(\ldots)^{i'} + (\ldots)^i(\ldots)^{i'}(\ldots)^i(\ldots)^{i'} \\ &\quad + (\ldots)^i(\ldots)^{i'}(\ldots)^{i'}(\ldots)^i \\ (\mathfrak{M} + w M)^i &= \mathfrak{M}^i + w M^i, \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

wo i und i' (immer $\neq i$) wiederum x', y' oder z' bedeuten können. Der erste Term von (15) enthält nur Produkte von vertauschbaren Faktoren, denn von den uns interessierenden Termen mit w, w^2 und w^3 fallen die ersten und letzten fort wegen der [auf ähnliche Weise wie (10) zu begründenden] Relationen:

$$\Sigma_i \overline{M^i \mathfrak{M}^i \mathfrak{M}^i \mathfrak{M}^i}^j = 0, \qquad \Sigma_i \overline{M^i M^i M^i \mathfrak{M}^i}^j = 0.$$

Es genügt also, zu nehmen:

$$\tfrac{1}{5}\Sigma_i \{(\mathfrak{M} + w M)^4\}^i \sim \tfrac{6}{5} w^2 \Sigma_i M^i M^i \mathfrak{M}^i \mathfrak{M}^i. \tag{17}$$

Der zweite Teil von (15) kann nur bei Anwendung der Vertauschungsregel in physikalischen Größen wie μ^2 und μ^2 ausgedrückt werden.

Wir vereinigen wiederum gesondert die Terme mit w, w^2 und w^3 und fangen diesmal mit denjenigen mit w^2 an.

Das Symbol $\{(\mathfrak{M} + w M)^4\}^{i,i'}$ enthält die in (16) angegebenen Terme, von welchen einer ist:

$$(\mathfrak{M}^i + w M^i)(\mathfrak{M}^{i'} + w M^{i'})(\mathfrak{M}^i + w M^i)(\mathfrak{M}^{i'} + w M^{i'}).$$

Aus diesem entstehen sechs Terme mit w^2, da zwei Größen w auf sechs verschiedene Weisen aus den vier Faktoren gewählt werden können. Diese Terme, wie z. B.

$$w^2 \mathfrak{M}^i \mathfrak{M}^{i'} M^i M^{i'}, \qquad w^2 \mathfrak{M}^i M^{i'} \mathfrak{M}^i M^{i'} \text{ usw.},$$

sind wegen der Vertauschungsrelationen nicht alle gleich. Am besten wenden wir diese Regel immer so an, daß die Indexfolge wiederum i, i, i', i' wird, also in Übereinstimmung ist mit der Indexfolge i, i' im Symbol $\{(\ldots)^4\}^{i,i'}$, von dem wir ausgingen.

Es entstehen dann neue, mit der Planckschen Konstante h (oder dem Bohrschen Magneton β) behaftete Korrektionsterme, wie z. B. in

$$M^{x'} \mathfrak{M}^{y'} \mathfrak{M}^{x'} M^{y'} = M^{x'} \mathfrak{M}^{x'} \mathfrak{M}^{y'} M^{y'} + i\beta M^{x'} \mathfrak{M}^{x'} M^{y'},$$

wenn dieser Term aus $\{(\ldots)^4\}^{x',y'}$ entnommen war.

Die neuen Glieder enthalten einen Index $i'' \neq i$ und $\neq i'$. Diesen wollen wir durch eine andermalige Anwendung der Vertauschungsregel auf die letzte Stelle bringen, so daß die Indexfolge i, i', i'' wird und deshalb in unserem Beispiel x', y', z':

$$M^{x'} \mathfrak{M}^{z'} M^{y'} = M^{x'} M^{y'} \mathfrak{M}^{z'} + i\beta M^{x'} M^{x'}.$$

Es entstehen dann Korrektionsglieder mit β und β^2 in dem Ausdruck für $\{(\ldots)^4\}^{i,i'}$.

Verfährt man auf ähnliche Weise mit dem Symbol $\{(\ldots)^4\}^{i',i}$, so brauchen in der Antwort für das vorige nur i und i' vertauscht und jedes Matrixelement mit Index i'' mit -1 multipliziert zu werden, denn unsere Vertauschungsregeln gehen bei dieser Änderung ineinander über.

Bei der Berechnung der Summe $\Sigma_{i,i'} \{(\ldots)^4\}^{i',i}$ zeigt sich dann für die Terme mit w^2, daß sich die Glieder mit β und β^2 gegenseitig herausheben, wonach übrigbleibt:

$$\frac{1}{15} \Sigma_{i,i'} \{(\mathfrak{M} + w M)^4\}^{i,i'}$$

$$\sim \frac{w^2}{5} \left[\begin{array}{r} \Sigma_{ii'} \mathfrak{M}^i \mathfrak{M}^i M^{i'} M^{i'} + \Sigma_{ii'} M^i M^i \mathfrak{M}^{i'} \mathfrak{M}^{i'} \\ + 2 \Sigma_{ii'} M^i \mathfrak{M}^i M^{i'} \mathfrak{M}^{i'} + 2 \Sigma_{ii'} \mathfrak{M}^i M^i \mathfrak{M}^{i'} M^{i'} \end{array} \right]. \qquad (18)$$

Die Terme mit w und w^3, die uns auch interessiert hätten, verschwinden, wie sich nach einer ähnlichen Betrachtung wie oben herausstellt. Die Korrektionsglieder mit β heben sich dabei einfach gegenseitig auf, diejenigen mit β^2 ebenfalls, oder lassen sich zusammenfassen in

$$\beta^2 (\mathfrak{M}^{x'} M^{x'} + \mathfrak{M}^{y'} M^{y'} + \mathfrak{M}^{z'} M^{z'}) \tag{19}$$

und können also wegen (10) fortgelassen werden. Die Ausdrücke (17) und (18) liefern addiert dann nach (15)

$$\frac{\Sigma_a I_{a\,a}}{N_a} = \frac{2}{5} w^2 (\mu^2 \boldsymbol{\mu}^2 + 2P) \tag{20}$$

mit

$$P = \overline{[(\Sigma_i \mathfrak{M}^i M^i) \cdot (\Sigma_i \mathfrak{M}^i M^i)]}^j_{jj},$$

wo wir nun wieder die bisher unterlassene Mittelung über j vorgenommen haben.

P verschwindet nicht, denn $\Sigma_i \mathfrak{M}^i M^i$ ist keine Diagonalmatrix, so daß nur ein Teil von P wegen (10) zum Verschwinden gebracht wird.

Zur Berechnung von $\Sigma_a II_{a\,a} : N_a$ verfolgen wir denselben Weg wie für den vorigen Mittelwert. Hier bleiben von den brauchbaren Termen nur die mit v^2 übrig. Weil gerade diese zu einem interessanten Term im Endresultat für die elektrische Polarisation führen, wollen wir ihre Herleitung noch kurz andeuten.

Nach der Mittelung über die Eulerschen Winkel ergibt sich

$$\frac{\Sigma_a II_{a\,a}}{N_a} = \frac{2}{5} v^2 (\Sigma_i \mathfrak{M}^i \mathfrak{M}^i M^i M^i) + \frac{2}{15} v^2 \Sigma_{i,i'} \{\mathfrak{M}\,\mathfrak{M}\,M\,M\}^{i,i'} \tag{21}$$

mit der Abkürzung

$$\{\mathfrak{M}\,\mathfrak{M}\,M\,M\}^{i,i'} = \mathfrak{M}^i \mathfrak{M}^i M^{i'} M^{i'} + \mathfrak{M}^i M^{i'} \mathfrak{M}^i M^{i'} + \mathfrak{M}^i M^{i'} M^{i'} \mathfrak{M}^i + M^{i'} M^{i'} \mathfrak{M}^i \mathfrak{M}^i + M^{i'} \mathfrak{M}^i M^{i'} \mathfrak{M}^i + M^{i'} \mathfrak{M}^i \mathfrak{M}^i M^{i'}.$$

Die Indizes springen hier geradeso wie in (16), aber gehören teilweise dem magnetischen Moment (nämlich i) und teilweise dem elektrischen (nämlich i') an.

Werden alle sechs Terme im rechten Gliede mit Hilfe der Vertauschungsregel derartig transformiert, daß die Indexfolge in ihren Faktoren $i\,i\,i'\,i'$ wird, in Übereinstimmung mit der Indexfolge auf der linken Seite, und macht man durch eine abermalige Anwendung der Vertauschungsregel in den hinzugekommenen, mit β behafteten Korrektionsgliedern die Indexfolge zu i, i', i'', so treten auch hier Terme mit β und β^2 auf. Bei der Summierung über i und i' fallen die Terme mit β fort, diejenigen mit β^2 dagegen führen im zweiten Term von (21) zu dem Beitrag

$$\tfrac{4}{15} v^2 \overline{(M^{x'} M^{x'} + M^{y'} M^{y'} + M^{z'} M^{z'})}^j_{jj} \beta^2 = \tfrac{4}{15} v^2 \mu^2 \beta^2$$

und verschwinden also nicht im Gegensatz zu (19). Wir bekommen solcherweise

$$\tfrac{2}{15} v^2 \Sigma_{i,i'} \{\mathfrak{M}\mathfrak{M} M M\}^{i,i'}$$
$$\sim \tfrac{2}{15} v^2 [3 \Sigma_{i,i'} M^i M^i \mathfrak{M}^{i'} \mathfrak{M}^{i'} + 3 \Sigma_{i,i'} \mathfrak{M}^i \mathfrak{M}^i M^{i'} M^{i'} + 2 \beta^2 \mu^2].$$

Dieser Ausdruck ergibt, in (21) substituiert:

$$\frac{\Sigma_a \Pi_{aa}}{N_a} \sim \frac{2}{15} v^2 [3 (\Sigma_i M^i M^i)(\Sigma_i \mathfrak{M}^i \mathfrak{M}^i) + 3 (\Sigma_i \mathfrak{M}^i \mathfrak{M}^i)(\Sigma_i M^i M^i)$$
$$- 3 \Sigma_i M^i M^i \mathfrak{M}^i \mathfrak{M}^i + 2 \beta^2 \mu^2]_{jj},$$

wo das rechte Glied noch über j zu mitteln ist.

Mit Hilfe von (11) und der weiteren Annahme, daß $M^i M^i$ und $\mathfrak{M}^i \mathfrak{M}^i$ Diagonalmatrizen sind, deren Elemente

$$(M^i M^i)_{jj} = \mu_i^2, \quad (\mathfrak{M}^i \mathfrak{M}^i)_{jj} = \mu_i^2$$

unabhängig von j seien, läßt sich schreiben:

$$\frac{\Sigma_a \Pi_{aa}}{N_a} \sim \frac{2}{15} v^2 [6 \mu^2 \mu^2 - 3 \Sigma_i \mu_i^2 \mu_i^2 + 2 \beta^2 \mu^2]. \tag{22}$$

Substitution von (20) und (22) in (14) liefert den gesuchten Wert von $\Sigma_a (G\,G\,G\,G)_{a\,a} : N_a$ für das Molekül, und weil $\Sigma_a (G\,G)_{a\,a} : N_a$ nach (12) schon bekannt war, ist die Berechnung von Z_0 hiermit zu Ende geführt.

§ 4. Einfluß des Magnetfeldes auf die elektrische Polarisation. Wir ersetzen überall wieder w und v durch ihre Werte (6) und führen noch den Winkel ξ zwischen den Richtungen beider Felder ein, so daß

$$F_z = F \cos \xi, \quad F_y = F \sin \xi.$$

Dann ergibt sich mit der Abkürzung

$$f(\xi) = (-2 \mu^2 \mu^2 + 6 P) \cos^2 \xi + (\mu^2 \mu^2 - 3 \Sigma_i \mu_i^2 \mu_i^2 + 2 \beta^2 \mu^2) \sin^2 \xi$$

$$Z_0 \sim \frac{H^2 F^2}{180 k^4 T^4} f(\xi)$$

und demnach für den Einfluß von H auf $\bar{\bar{m}}_F$

$$\Delta \bar{\bar{m}}_F = (\bar{\bar{m}}_F)_H - (\bar{\bar{m}}_F)_{H=0} = \frac{H^2 F}{90 k^3 T^3} f(\xi),$$

und für die Änderung der Dielektrizitätskonstante ε wegen

$$\varepsilon - 1 = 4 \pi N \frac{\partial \bar{\bar{m}}_F}{\partial F}$$

$$\Delta \varepsilon_F = \frac{H^2}{90 k^3 T^3} f(\xi) \cdot 4 \pi N.$$

Eine klassische Rechnung würde ähnliche Formeln gegeben haben, aber mit einer anderen Funktion $f(\xi)$:

$$f(\xi)_{kl} = [-2 \mu^2 \mu^2 + 6 \mu^2 \mu^2 \cos^2 (\mu\,\mu)] \cos^2 \xi$$
$$+ (\mu^2 \mu^2 - 3 \Sigma_i \mu_i^2 \mu_i^2) \sin^2 \xi,$$

wo $(\mu\mu)$ den Winkel zwischen den klassischen elektrischen und magnetischen Momenten bedeutet.

Die Komponenten μ_i^2 und μ_i^2 haben hier die gebräuchliche klassische Bedeutung. Natürlich ist auch hier ein Gas ohne Richteffekt vorausgesetzt worden, so daß $(\mu\mu)$ entweder $\pi/2$ ist oder ebenso viele Male vorkommt wie sein Supplement.

Wir können in der Quantenmechanik auch Winkel α und $\pi - \alpha$ einführen mittels

$$P = \overline{[(\Sigma_i \mathfrak{M}^i M^i)(\Sigma_i \mathfrak{M}^i M^i)]}^j_{jj} = (\Sigma_i M^i M^i)(\Sigma_i \mathfrak{M}^i \mathfrak{M}^i)\cos^2\alpha, \quad (23)$$

und diese werden wohl meistens mit der klassischen Auffassung der Winkel $(\mu\mu)$ und deren Supplementen übereinstimmen. Nur dort, wo μ und μ in der klassischen Theorie parallel (und dann auch antiparallel) sind, würde die Übereinstimmung nur dann möglich sein, wenn die magnetische Momentenmatrix kein Element senkrecht auf M hatte, was den Vertauschungsregeln widerspricht. Es gibt aber Sonderfälle, wo diese Regeln außer Kraft gesetzt werden, worauf Condon* hingewiesen hat. Wir wollen lieber von solchen Grenzfällen absehen und dürfen dann wohl im allgemeinen Falle die in (23) definierten Winkel α und $\pi - \alpha$ als das quantenmechanische Analogon für den klassischen Winkel $(\mu\mu)$ und sein Supplement ansehen.

Das bedeutet, daß unsere quantenmechanische Funktion $f(\xi)$ mit der klassischen $f(\xi)_{kl}$ übereinstimmt, insofern nur der erste Term betrachtet wird, was im Falle paralleler Felder ($\xi = 0$) genügt. Dann gibt sowohl die neue wie die klassische Theorie:

$$\Delta\varepsilon_F = \frac{H^2\mu^2\mu^2}{45\,k^3T^3}\,[3\cos^2(\mu\mu) - 1]\,.\,4\pi N.$$

Aber im Falle senkrecht gekreuzter Felder $\left(\xi = \frac{\pi}{2}\right)$ gibt die Quantenmechanik

$$\Delta\varepsilon_F = \frac{H^2}{90\,k^3T^3}\,(\mu^2\mu^2 - 3\,\Sigma_i\mu_i^2\mu_i^2 + 2\,\beta^2\mu^2)\,.\,4\pi N$$

und die klassische Theorie

$$\Delta\varepsilon_F = \frac{H^2}{90\,k^3T^3}\,(\mu^2\mu^2 - 3\,\Sigma_i\mu_i^2\mu_i^2)\,.\,4\pi N.$$

Der in der neuen Theorie hinzugekommene Term ist von derselben Größenordnung wie die älteren, da μ^2 bekanntlich von der Ordnung β^2 ist. Überdies ist er unabhängig von dem Winkel zwischen beiden Momenten.

* E. U. Condon, Science **69**, 573, 1929.

Ein nur theoretisch denkbarer Fall kann seine Wirkung deutlich illustrieren.

Besteht ein Gas aus mehreren anderen mit derselben Anzahl Moleküle im Kubikzentimeter, und beträgt der Winkel zwischen μ und μ in den Molekülen des ersten Gases ψ_1 und $\pi - \psi_1$, im zweiten Gase ψ_2 und $\pi - \psi_2$ usw., und gehen wir zu dem theoretisch denkbaren Fall über, daß ψ kontinuierlich alle Werte durchläuft oder nur solche, daß der Mittelwert $\overline{\cos^2 \psi} = {}^1/_3$ wird, so würden wir in unserer Formel für $\overline{m}_P$ (als Mittelwert über alle anwesenden Moleküle) noch über den Winkel $(\mu\,\mu)$ zu mitteln haben. Wegen $\overline{\cos^2 (\mu, \mu)} = {}^1/_2,\ \overline{\Sigma_i \mu_i^2 \mu_i^2} = \frac{\mu^2 \mu^2}{3}$ würde in der klassischen Theorie jeder Einfluß von H auf die elektrische Polarisation verschwinden.

Nach der Quantenmechanik aber würde im Falle gekreuzter Felder immer noch ein Einfluß von H bestehen bleiben, nämlich eine Vergrößerung der Dielektrizitätskonstante um den Betrag $\frac{4\pi N \beta^2 \mu^2 H^2}{45 k^3 T^3}$, wo N die Gesamtzahl der Moleküle im Kubikzentimeter Gemisch bedeutet. In diesem theoretisch denkbaren Falle tritt die eigentümliche Wirkung der Quantenmechanik wohl am deutlichsten zutage.

Der Term mit β, worin sich die ganze Abweichung der quantenmechanischen und der klassischen Theorie zeigt, rührt von der Nichtvertauschbarkeit von M^i mit $\mathfrak{M}^{i'}$ und von $\mathfrak{M}^i$ mit $\mathfrak{M}^{i'}$ her.

Sein Ursprung ist deshalb von derselben Art wie der für die Diskrepanz zwischen der Brillouinschen und der Langevinschen Funktion (bzw. der wellenmechanischen und der klassischen Formel) für die magnetische Sättigung eines Atomgases. Wie Verfasser in l. c. zeigte, ist diese Diskrepanz nämlich nur der Nichtvertauschbarkeit der magnetischen Momentenmatrizen zuzuschreiben. Die damals verfolgte Methode, die zur Brillouinschen Funktion führte (und zu gleicher Zeit zu dem Satze, daß diese sich als Differenz zweier Langevinscher Funktionen schreiben läßt), wurde wesentlich auch in der vorliegenden Arbeit angewandt.

Madison, Wisc., U. S. A., Physics Department, 30. Juni 1929.

Die Streuung kurzwelliger Strahlung durch Atome nach der Diracschen Strahlungstheorie.

Von **I. Waller** in Upsala.

(Eingegangen am 21. Juli 1929.)

Die Streuung kurzwelliger Strahlung durch Atome oder Atomsysteme wird nach den Methoden der Diracschen Dispersionstheorie behandelt. Es ergibt sich so eine schon früher angegebene Streuformel. Nach den erwähnten Methoden werden einige für die Anwendungen der Streuformel in Betracht kommende Fragen diskutiert. Zum Schluß wird die aus der Diracschen relativistischen Dynamik des Elektrons folgende Streuformel angegeben.

Einleitung und Inhaltsübersicht. Es ist bekanntlich Dirac gelungen, eine konsequente quantenmechanische Behandlung der Probleme der Wechselwirkung von Strahlung und Atomen zu geben*. Es scheint von Interesse zu sein, das Problem der Streuung von kurzwelliger Strahlung durch Atome nach den Diracschen Methoden abzuleiten. Eine für kurze Wellen verwendbare Streuformel wurde schon früher in anderer Weise gefunden**. Mit Anwendung der Diracschen Methoden ist es möglich, die Behandlung des Problems strenger und konsequenter durchzuführen und dabei mehrere für die Anwendungen der Streuformel bedeutungsvolle Fragen zu klären.

Dirac hat nach seiner Methode die Kramers-Heisenbergsche Formel abgeleitet. Die Behandlung des Problems der Streuung von kurzwelliger Strahlung wird möglich durch eine Erweiterung der von Dirac angegebenen Hamiltonschen Funktion für die Wechselwirkung zwischen der Strahlung und dem Atom. Diese verallgemeinerte Hamiltonsche Funktion wird in § 1 der vorliegenden Arbeit gegeben. In § 2 wird die entsprechende verallgemeinerte Streuformel abgeleitet. Dabei betrachten wir auch gewisse von Dirac vernachlässigte Streuprozesse, welche darin bestehen, daß das Atom unter der Wirkung der einfallenden Licht- (oder Röntgen-) Welle sowohl ein Lichtquant von derselben Beschaffenheit wie die einfallenden Lichtquanten, als auch ein gestreutes Quant abgibt***. In § 3 behandeln wir einige Fragen, welche sich auf das kontinuierliche Termspektrum des Atoms beziehen und welche für die Anwendungen der Streuformel von Bedeutung sind. Insbesondere

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 243 und 710, 1927.

** I. Waller, ZS. f. Phys. **51**, 213, 1928.

*** Diese Prozesse können als eine Art induzierter Emissionsprozesse aufgefaßt werden. Solche Prozesse treten bekanntlich schon bei Kramers und Heisenberg auf.

wird der Fall untersucht, wo Resonanz der einfallenden Strahlung mit dem Übergang des Atoms vom Normalzustand (Anfangszustand) in einen Zustand des kontinuierlichen Spektrums vorliegt. In § 4 wird die Streuung durch ein Atom mit mehreren Elektronen betrachtet.

Es sei ferner bemerkt, daß die vorliegende Behandlung nicht streng relativistisch ist. Es sind ähnliche Vernachlässigungen gemacht wie in einer früheren Arbeit des Verfassers*. Die aus der relativistischen Dynamik von Dirac folgende Streuformel wird erst zum Schluß kurz angegeben.

In dieser Arbeit wird ferner die Rückwirkung der Streustrahlung auf das streuende System noch nicht völlig berücksichtigt, ebensowenig wie in der zitierten Diracschen Arbeit. In einer späteren Arbeit hat Dirac diese Rückwirkung beim einfachsten optischen Resonanzproblem betrachtet**. Es scheint von Interesse zu sein, dieses Problem allgemeiner zu behandeln, insbesondere in bezug auf die Intensität der Comptonstrahlung, wo diese Rückwirkung auch den mit der Intensität der einfallenden Strahlung proportionalen Teil der Streustrahlung beeinflussen muß. Ich hoffe, später auf diese Frage zurückkommen zu können.

§ 1. Die verallgemeinerte Hamiltonsche Funktion für die Wechselwirkung zwischen der Strahlung und dem Atom. Im Anschluß an Dirac werde das elektromagnetische Feld in Fourierkomponenten zerlegt, wobei jede solche Komponente eine ebene, planpolarisierte, fortschreitende und harmonische Welle darstellen soll. Es wird zunächst mit einer diskreten Folge von solchen Komponenten gerechnet. Erst in den Schlußformeln wird der Grenzübergang zu einer kontinuierlichen Folge von Komponenten gemacht. Die Anzahl von Komponenten nahezu gleicher Polarisation, deren Frequenzen in ein Intervall $d\nu_s$ und deren Fortschreitungsrichtung in das Raumwinkelelement $d\omega_s$ fällt, sei $\sigma_s d\nu_s d\omega_s$. Mit Dirac können wir setzen $\sigma_s = (\Delta\omega_s \Delta\nu_s)^{-1}$, und $\Delta\omega_s$ bzw. $\Delta\nu_s$ als das Raumwinkelelement bzw. das Frequenzintervall auffassen, die der „Komponente s" entsprechen. Jede Fourierkomponente kann durch ihr Vektorpotential

$$\mathfrak{A}_s = A_s \mathfrak{s} \cos\left[2\pi\nu_s\left(t - \frac{\mathfrak{n}_s \mathfrak{x}}{c}\right) + \Theta_s^0\right], \quad \mathfrak{s}\cdot\mathfrak{n}_s = 0 \qquad (1)$$

dargestellt werden, wenn das skalare Potential gleich Null gesetzt wird. $\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{n}_s$ sind Einheitsvektoren, A_s eine reelle positive Amplitude, Θ_s^0

* I. Waller, l. c.

** P. A. M. Dirac, ZS. f. Phys. **44**, 585, 1927. Siehe auch F. Bloch, Phys. ZS. **29**, 58, 1928.

eine konstante Phase, $\boldsymbol{x}$ ist der Ortsvektor von einem festen Punkt, später vom Atomkern. Der elektrische Vektor der Komponente s ist dann

$$\boldsymbol{E}_s = E_s \boldsymbol{s} \sin\left[2\pi\nu_s\left(t - \frac{\boldsymbol{n}_s \boldsymbol{x}}{c}\right) + \Theta_s^0\right] \quad \text{mit} \quad E_s = \frac{2\pi\nu_s}{c} A_s. \tag{2}$$

Wenn die elektromagnetische Strahlung in einem Hohlraum vom endlichen Volumen A eingeschlossen ist, hat man eine Verwirklichung des Falles diskreter Komponenten. Dann ist, wenn A groß ist, $\sigma_s = \frac{A\nu_s^2}{c^3}$ zu setzen. Wenn N_s die Zahl der Lichtquanten der Komponente s ist, folgt demnach wie bei Dirac, da die Energie der Strahlung der Komponente s einerseits $A E_s^2/8\pi$, andererseits $N_s h\nu_s$ ist:

$$A_s = 2\left(\frac{h\nu_s}{2\pi c \sigma_s}\right)^{1/2} N_s^{1/2}. \tag{3}$$

Für das elektromagnetische Feld können nun nach Dirac N_s und $\Theta_s = h\nu_s t + \frac{h\Theta_s^0}{2\pi}$ als kanonisch konjugierte Variable aufgefaßt werden, wobei $H_e = \sum_s N_s h\nu_s$ die Hamiltonsche Funktion des Feldes ist, da die Hamiltonschen Gleichungen $\dot{N}_s = -\frac{\partial H_e}{\partial \Theta_s} = 0$, $\dot{\Theta}_s = \frac{\partial H_e}{\partial N_s} = h\nu$, erfüllt sind.

In dem elektromagnetischen Felde befinde sich ein Atom mit einem Elektron und mit ruhendem Kern. Das Kernfeld entspreche dem skalaren Potential V. Klassisch wird dann die Bewegung des Elektrons durch die Hamiltonsche Funktion

$$H_1 = \frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 - eV = H_0 + \frac{e}{mc}\boldsymbol{p}\boldsymbol{A} + \frac{e^2}{2mc^2}\boldsymbol{A}^2 \tag{4}$$

beschrieben. m und $-e$ bedeuten Masse und Ladung des Elektrons $\boldsymbol{p}$ dessen Impuls, $\boldsymbol{A} = \sum_s \boldsymbol{A}_s$ das Vektorpotential des Strahlungsfeldes am jeweiligen Orte des Elektrons, $H_0 = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} - eV$ die Hamiltonsche Funktion des Atoms ohne äußeres Feld. Der Ausdruck (4) für die Hamiltonsche Funktion kann benutzt werden, wenn in der Bewegungsgleichung des Elektrons v^2/c^2 gegen Eins vernachlässigt werden kann, wobei $\boldsymbol{v}$ die Geschwindigkeit des Elektrons ist. Die $\boldsymbol{A}$ enthaltenden

Glieder von (4) geben die Wechselwirkung von Strahlung und Atom an. Die Hamiltonsche Funktion des aus Atom und Strahlungsfeld bestehenden Systems ist $H = H_e + H_1$, und nach (1), (3) und (4) folgt

$$H = H_0 + \sum_r N_r h \nu_r + \frac{e}{mc}\left(\frac{h}{2\pi c}\right)^{1/2} \sum_r \left(\frac{\nu_r}{\sigma_r}\right)^{1/2} (\mathfrak{r}\mathfrak{p})\, T_r + \frac{e^2 h}{4\pi m c^3} \sum_{rs} \left(\frac{\nu_r \nu_s}{\sigma_r \sigma_s}\right)^{1/2} (\mathfrak{r}\mathfrak{s})\, T_r T_s, \tag{5}$$

wobei

$$T_r = N_r^{1/2}\left(e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_r} e^{-\frac{2\pi i \nu_r}{c}\mathfrak{n}_r \mathfrak{x}} + e^{-\frac{2\pi i}{h}\Theta_r} e^{\frac{2\pi i \nu_r}{c}\mathfrak{n}_r \mathfrak{x}}\right) \tag{5'}$$

gesetzt wurde.

Man kommt zu dem von Dirac betrachteten Fall, wenn in (5') die Faktoren $e^{\pm \frac{2\pi i \nu_r}{c}\mathfrak{n}_r \mathfrak{x}}$ gleich Eins gesetzt werden. Dirac zeigte, daß seine Näherung zur Kramers-Heisenbergschen Formel führt.

Wir wollen hier die Rechnungen ohne jene Vernachlässigung durchführen.

Nun sind, wie bei Dirac, N_r und Θ_r als q-Zahlen (Operatoren) aufzufassen, welche die Vertauschungsbedingung

$$N_r e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_r} - e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_r} N_r = e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_r} \tag{6}$$

erfüllen. Ebenso sind $\mathfrak{p}$ und $\mathfrak{x}$ als q-Zahlen zu betrachten. Statt (5') ist nun zu setzen

$$T_r = N_r^{1/2} e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_r} e^{-\frac{2\pi i \nu_r}{h}\mathfrak{n}_r \mathfrak{x}} + e^{-\frac{2\pi i}{h}\Theta_r} N_r^{1/2} e^{\frac{2\pi i \nu_r}{c}\mathfrak{n}_r \mathfrak{x}}, \tag{7}$$

da diese Größe eine reelle q-Zahl ist. Die Ordnung der Faktoren $\mathfrak{r}\mathfrak{p}$ und $e^{\pm \frac{2\pi i \nu_r}{c}\mathfrak{n}_r \mathfrak{x}}$ in (5) gibt zu keiner Schwierigkeit Anlaß, da diese Größen gemäß der Beziehung $\mathfrak{n}_r \mathfrak{r} = 0$ vertauschbar sind. Setzen wir nun

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{P}_r &= \mathfrak{p} e^{-\frac{2\pi i \nu_r}{c}\mathfrak{n}_r \mathfrak{x}}, \\ \mathfrak{P}_r^* &= \mathfrak{p} e^{+\frac{2\pi i \nu_r}{c}\mathfrak{n}_r \mathfrak{x}}, \\ Q_{rs} &= e^{-\frac{2\pi i}{h}(\nu_r \mathfrak{n}_r - \nu_s \mathfrak{n}_s)\mathfrak{x}}, \\ R_{rs} &= e^{-\frac{2\pi i}{h}(\nu_r \mathfrak{n}_r + \nu_s \mathfrak{n}_s)\mathfrak{x}}, \\ R_{rs}^* &= e^{+\frac{2\pi i}{h}(\nu_r \mathfrak{n}_r + \nu_s \mathfrak{n}_s)\mathfrak{x}}, \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

so folgt bei Berücksichtigung der Beziehung

$$e^{\mp \frac{2\pi i}{h} \omega_r} N_s = (N_s \mp \delta_{rs}) e^{\mp \frac{2\pi i}{h} \omega_r}$$

$$\begin{aligned} H = H_0 &+ \sum_r N_r h \nu_r + \frac{e^2 h}{4\pi m c^3} \sum_r \frac{\nu_r}{\sigma_r} (2N_r + 1) \\ &+ \frac{e}{mc} \left(\frac{h}{2\pi c}\right)^{1/2} \sum_r \left(\frac{\nu_r}{\sigma_r}\right)^{1/2} \Big[(r P_r) N_r^{1/2} e^{\frac{2\pi i}{h} \omega_r} \\ &\qquad + (r P_r^*) (N_r + 1)^{1/2} e^{-\frac{2\pi i}{h} \omega_r} \Big] \\ &+ \frac{e^2 h}{2\pi m c^3} \sum_{r \neq s} \left(\frac{\nu_r \nu_s}{\sigma_r \sigma_s}\right)^{1/2} (rs) Q_{rs} N_r^{1/2} (N_s + 1)^{1/2} e^{\frac{2\pi i}{h} (\omega_r - \omega_s)} \\ &+ \frac{e^2 h}{2\pi m c^3} \sum_{r < s} \left(\frac{\nu_r \nu_s}{\sigma_r \sigma_s}\right)^{1/2} (rs) \Big[R_{rs} N_r^{1/2} N_s^{1/2} e^{\frac{2\pi i}{h} (\omega_r + \omega_s)} \\ &\qquad + R_{rs}^* (N_r + 1)^{1/2} (N_s + 1)^{1/2} e^{-\frac{2\pi i}{h} (\omega_r + \omega_s)} \Big] \\ &+ \frac{e^2 h}{4\pi m c^3} \sum_r \frac{\nu_r}{\sigma_r} \Big[R_{rr} N_r^{1/2} (N_r - 1)^{1/2} e^{+\frac{2\pi i}{h} 2\omega_r} \\ &\qquad + R_{rr}^* (N_r + 1)^{1/2} (N_r + 2)^{1/2} e^{-\frac{2\pi i}{h} 2\omega_r} \Big]. \end{aligned} \tag{9}$$

Die Bezeichnung $r < s$ soll bedeuten, daß jede Kombination r, s nur einmal zu nehmen ist.

Die Zustände des Atoms seien nun durch die Eigenwerte J' gewisser Variablen J charakterisiert, und die Zustände des Strahlungsfeldes durch die Eigenwerte $N_1', N_2', \ldots$ von $N_1, N_2, \ldots$ Für das System Atom + Feld gilt eine Schrödingersche Gleichung:

$$-\frac{h}{2\pi i} \dot{\psi}_m = \sum_n (m|H|n)\, \psi_n, \qquad \begin{matrix} n = J', N_1', N_2' \ldots \\ m = J'', N_1'', N_2'' \ldots \end{matrix} \tag{10}$$

Die beigefügten Gleichungen sollen angeben, daß m und n sich auf gewisse, durch bestimmte Eigenwerte von J und den N definierte Zustände des Systems Atom + Strahlungsfeld beziehen. $(m|H|n)$ ist ein entsprechendes Matrixelement von H in der Diracschen Bezeichnung. Setzt man nun

$$(m|H|n) = W_n \delta_{mn} + (m|v|n), \tag{10'}$$

wobei die W_n die Diagonalelemente von H und $(m|v|n)$ Matrixelemente der Wechselwirkungsenergie von Strahlung und Atom sein sollen, so folgt aus (9):

$$\left.\begin{aligned}
W_{J'N_1'N_2'\ldots} &= H_0(J') + \sum_r N_r' h\nu_r \\
&\quad + \frac{e^2 h}{4\pi m c^3} \sum_r \frac{\nu_r}{\sigma_r}(2N_r'+1), \\
(J'', N_r'+1\,|v|\,J'\,N_r') &= \frac{e}{mc}\left(\frac{h}{2\pi c}\right)^{1/2}\left(\frac{\nu_r}{\sigma_r}\right)^{1/2}(J''\,|r\mathfrak{P}_r|\,J'), \\
(J'', N_r'-1\,|v|\,J'\,N_r') &= \frac{e}{mc}\left(\frac{h}{2\pi c}\right)^{1/2}\left(\frac{\nu_r}{\sigma_r}\right)^{1/2}(J''\,|r\mathfrak{P}_r^*|\,J')\,N_r'^{1/2}, \\
(J'', N_r'+1, N_s'-1\,|v|\,J'\,N_r'N_s') & \\
&= \frac{e^2 h}{2\pi m c^3}\left(\frac{\nu_r\nu_s}{\sigma_r\sigma_s}\right)^{1/2}(rs)\,(J''\,|\,Q_{rs}|\,J')\,(N_r'+1)^{1/2}N_s'^{1/2}, \\
(J'', N_r'+1, N_s'+1\,|v|\,J'\,N_r'N_s') & \\
&= \frac{e^2 h}{2\pi m c^3}\left(\frac{\nu_r\nu_s}{\sigma_r\sigma_s}\right)^{1/2}(rs)\,(J''\,|R_{rs}|\,J')\,(N_r'+1)^{1/2}(N_s'+1)^{1/2}, \\
(J'', N_r'-1,\ N_s'-1\,|v|\,J'\,N_r'N_s') & \\
&= \frac{e^2 h}{2\pi m c^3}\left(\frac{\nu_r\nu_s}{\sigma_r\sigma_s}\right)^{1/2}(rs)\,(J''\,|R_{rs}^*|\,J')\,N_r'^{1/2}N_s'^{1/2}.
\end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Dazu kommen noch zwei Arten von Matrixelementen, welche Übergängen entsprechen, wobei zwei derselben Strahlungskomponente r gehörige Lichtquanten emittiert oder absorbiert werden, ein Fall, dem bei einer nahezu kontinuierlichen Folge von Komponenten wohl keine Bedeutung zukommt. Die Elemente der ersten Zeile von (11) haben dieselbe Form wie bei Dirac, und wir können wie dort das letzte Glied der rechten Seite vernachlässigen. Die übrigen Matrixelemente (11) sind von den bei Dirac vorkommenden verschieden. Die Matrixelemente der beiden letzten Zeilen geben allerdings zu einer Diskrepanz mit der Diracschen Lichtquantentheorie Anlaß, aber scheinen doch für die Ableitung der vollständigen Streuformel notwendig zu sein.

Wir geben ferner hier einige bei Dirac vorkommende Gleichungen wieder, da wir uns im folgenden mehrmals darauf stützen. Setzt man in (10) $\psi_n = a_n e^{-\frac{2\pi i}{h} W_n t}$, so folgt

$$-\frac{h}{2\pi i}\dot{a}_m = \sum_n (m\,|v|\,n)\,a_n e^{\frac{2\pi i}{h}(W_m - W_n)t}. \quad (12)$$

$|a_m|^2 = |\psi_m|^2$ gibt bei zweckmäßiger Normierung die Wahrscheinlichkeit für den Zustand m des Systems. Das Gleichungssystem (12) läßt sich

allerdings exakt integrieren; doch scheint die von Dirac benutzte Methode sukzessiver Annäherungen für das vorliegende Problem besser zu sein. Für $t = 0$ sei $a_n = \delta_{nk}$. Dies bedeutet die Gewißheit, daß sich das System dann im Zustand k befindet. (12) ergibt in erster und zweiter Annäherung:

$$a_m = \delta_{mk} + (m|v|k)\frac{1 - e^{\frac{2\pi i}{h}(W_m - W_k)t}}{W_m - W_k}, \tag{12'}$$

$$a_m = \delta_{mk} + \left[(m|v|k) - \sum_n \frac{(m|v|n)(n|v|k)}{W_n - W_k}\right]\frac{1 - e^{\frac{2\pi i}{h}(W_m - W_k}}{W_m - W_k} + \sum_n \frac{(m|v|n)(n|v|k)}{W_n - W_k}\,\frac{1 - e^{\frac{2\pi i}{h}(W_m - W_n)t}}{W_m - W_n}. \tag{12''}$$

Vom Zustand k können beobachtbare Übergänge nur nach solchen Zuständen m vorkommen, für welche sehr nahe $W_m = W_k$ ist*. Physikalisch von Interesse ist nur die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten $\sum_m |a_m|^2$ nach solchen Zuständen m. Wenn ΔW_m die mittlere Differenz der Energiewerte für diese Endzustände ist, kann man für diese Summe angenähert $\frac{1}{\Delta W_m}\int |a_m|^2 dW_m$ schreiben. Für hinreichend große t-Werte ergibt sich so aus (12'):

$$\sum |a_m|^2 = \frac{4\pi^2 t}{h \Delta W_m}\left|(m|v|n)\right|^2, \tag{13'}$$

und ferner aus (12''), wenn dort das Glied der zweiten Zeile vernachlässigt wird, was beim Absehen von Resonanzfällen berechtigt ist:

$$\sum |a_m|^2 = \frac{4\pi^2 t}{h \Delta W_m}\left|(m|v|k) - \sum_n \frac{(m|v|n)(n|v|k)}{W_n - W_k}\right|^2. \tag{13''}$$

§ 2. Ableitung der verallgemeinerten Streuungsformel. Wir untersuchen zunächst diejenigen Streuprozesse, welche aus der ersten Näherung (12') zur Lösung von (12) folgen. Solche Prozesse treten in vereinfachter Form auch bei Dirac auf und werden von ihm wahre Streuprozesse genannt, eine Bezeichnung, die wir hier behalten. Als Anfangszustand k des Systems Atom + Feld wird gewählt: Atom im

* Für die erste Näherung geht dies direkt aus (12') hervor, und für die zweite Näherung aus (12''), wenn kein Zustand n existiert, für den W_n sehr nahe gleich W_k ist.

Zustand J', N_s' Lichtquanten im Zustand s, keine in anderen Zuständen. Daraus die Anfangsenergie des Systems: $W(k) = H_0(J') + N_s' h \nu_s$. Wir haben nach (11) zwei Sorten von wahren Streuprozessen zu berücksichtigen: 1. Streuprozesse erster Art. Das Atom geht in einen anderen Zustand J'' über, ein Lichtquant s wird vom Atom aufgenommen, während ein anderes Lichtquant r frei wird. 2. Streuprozesse zweiter Art: Das Atom geht in einen Zustand J'' über und gibt sowohl ein Lichtquant s wie ein Lichtquant r ab. Wir haben dementsprechend die folgenden Matrixelemente und Endenergien des Systems.

1. Für die Streuprozesse erster Art

$$(m|v|k) = \frac{e^2 h}{2\pi m c^3}\left(\frac{\nu_r \nu_s}{\sigma_r \sigma_s}\right)^{1/2} (rs)\,(J''|Q_{rs}|J')\,N_s'^{1/2},$$
$$W_m = H_0(J'') + (N' - 1) h\nu_s + h\nu_r; \qquad (14)$$

2. für die Streuprozesse zweiter Art:

$$(m|v|k) = \frac{e^2 h}{2\pi m c^3}\left(\frac{\nu_r \nu_s}{\sigma_r \sigma_s}\right)^{1/2} (rs)\,(J''|R_{rs}|J')\,(N_s' + 1)^{1/2},$$
$$W_m = H_0(J'') + (N_s' + 1) h\nu_s + h\nu_r. \qquad (14')$$

Die Bedingung $W_m = W_k$ liefert bzw.:

1. $\nu_r = \nu_{J'J''} + \nu_s$,

woraus wegen $\nu_r > 0$ die Bedingung $H_0(J'') < H_0(J') + h\nu_s$, (15)

2. $\nu_r = \nu_{J'J''} - \nu_s$,

woraus wegen $\nu_r > 0$ die Bedingung $H_0(J'') < H_0(J') - h\nu_s$. (15')

Nun wird $\sum_m |a_m|^2$ für eine Reihe von Endzuständen berechnet, welche demselben Endzustand J'' des Atoms und ebenso derselben Richtung und Polarisation des gestreuten Quants, aber etwas verschiedenen Frequenzen ν_r entsprechen. Dann ist in (13') $\Delta W_m = h \Delta \nu_r$ zu setzen. Wir finden so, da $\sigma_r = (\Delta \nu_r \Delta \omega_r)^{-1}$:

1. $$\sum |a_m|^2 = \Delta\omega_r \frac{\nu_r \nu_s N_s'}{\sigma_s}\left(\frac{e^2}{mc^3}\right)^2 \left|(rs)\,(J''|Q_{rs}|J')\right|^2 t, \qquad (16)$$

2. $$\sum |a_m|^2 = \Delta\omega_r \frac{\nu_r \nu_s N_s'}{\sigma_s}\left(\frac{e^2}{mc^3}\right)^2 \left|(rs)\,(J''|R_{rs}|J')^2\right|^2 t. \qquad (16')$$

Dabei ist im Ausdruck 2 nur derjenige Teil berücksichtigt, der mit N_s' proportional ist; der andere Teil, der sich auf spontane Übergangsprozesse bezieht, ist weggelassen. Wir vergleichen nun mit Dirac die zerstreute Strahlung mit derjenigen, die von einem Dipol mit dem Moment (Re = „reeller Teil von“)

$$Re(\mathfrak{d}\, e^{2\pi i \nu_r t}) \qquad (17)$$

während der Zeit t emittiert wird. Die Anzahl an Lichtquanten r, welche dieser Dipol während der Zeit t in ein Raumwinkelelement $\Delta\omega_r$ emittiert, ist

$$\frac{2\pi^3 \nu_r^3}{h c^3} |\mathfrak{r}\mathfrak{d}|^2 \Delta\omega_r t. \tag{18}$$

Dies stimmt mit (17) und (17') überein, wenn

$$1.\quad |\mathfrak{r}\mathfrak{d}| = E_s \frac{e^2}{4\pi^2 m \nu_r \nu_s} \left| \mathfrak{r}\mathfrak{s}(J''|Q_{rs}|J') \right|, \tag{19}$$

$$2.\quad |\mathfrak{r}\mathfrak{d}| = E_s \frac{e^2}{4\pi^2 m \nu_r \nu_s} \left| \mathfrak{r}\mathfrak{s}(J''|R_{rs}|J') \right|, \tag{19'}$$

wobei $E_s = (8\pi h \nu_s^3/c^3)^{1/2} (N_s'/\sigma_s)^{1/2}$ die Amplitude des elektrischen Vektors der einfallenden Strahlung ist.

Zur Ableitung der vollständigen Streuformel haben wir ebenso wie in den von Dirac betrachteten Fällen die zweite Näherung (12'') zur Lösung von (12) zu benutzen. Beim Absehen von Resonanzfällen kann ferner (13'') benutzt werden. Zunächst betrachten wir die Streuprozesse erster Art (vgl. oben). Die Summation in bezug auf n in (13'') kann nach Dirac so aufgefaßt werden, daß der Streuprozeß auch durch Mitwirkung von Doppelprozessen $k \to n$, $n \to m$ zustande kommt. Wir haben wie bei Dirac entweder a) $n = (J''', N_s' - 1)$ oder b) $n = J''', N_s', 1_r)$ zu wählen, wobei im Falle a) $k \to n$ die Absorption eines s-Quants und Übergang des Atoms in den Zustand J''' und $n \to m$ die Emission eines r-Quants und Übergang des Atoms in den Zustand J'' bedeutet, während im Falle b) $k \to n$ die Emission eines r-Quants und Übergang des Atoms von J' zu J''' und $n \to m$ die Absorption eines s-Quants und Übergang des Atoms von J''' zu J'' ist. Nach (11) folgt bzw.:

$$\text{a)}\quad (n|v|k) = \frac{e}{mc}\left(\frac{h\nu_s N_s'}{2\pi c \sigma_s}\right)^{1/2} (J'''|\mathfrak{s}\mathfrak{P}_s^*|J'),$$

$$(m|v|n) = \frac{e}{mc}\left(\frac{h\nu_r}{2\pi c \sigma_r}\right)^{1/2} (J''|\mathfrak{r}\mathfrak{P}_r|J'''); \tag{20}$$

$$\text{b)}\quad (n|v|k) = \frac{e}{mc}\left(\frac{h\nu_r}{2\pi c \sigma_r}\right)^{1/2} (J'''|\mathfrak{r}\mathfrak{P}_r|J'),$$

$$(m|v|n) = \frac{e}{mc}\left(\frac{h\nu_s N'}{2\pi c \sigma_s}\right)^{1/2} (J''|\mathfrak{s}\mathfrak{P}_s^x|J'''). \tag{20'}$$

Ferner ist

$$\text{a)}\ W_n - W_k = h(\nu_{J''' J''} - \nu_s), \quad \text{b)}\ W_n - W_k = h(\nu_{J''' J'} + \nu_r). \tag{21}$$

Nach (13″) wird nun in ähnlicher Weise wie bei den direkten Streuprozessen $\Sigma|a_m|^2$ berechnet. Zur Bestimmung des Dipolmoments (18), das dieser Streustrahlung zugeordnet ist, erhält man die Gleichung

$$|\mathfrak{r}\mathfrak{d}| = \frac{e^2 E_s}{4\pi^2 m \nu_r \nu_s} \Bigg| \mathfrak{r}\mathfrak{s}\,(J''|Q_{rs}|J') - \frac{1}{m h}\sum_{J'''}\left[\frac{(J''|\mathfrak{r}\mathfrak{P}_r|J''')(J'''|\mathfrak{s}\mathfrak{P}_s^*|J')}{\nu_{J''' J'} - \nu_s} + \frac{(J''|\mathfrak{s}\mathfrak{P}_s^*|J''')(J'''|\mathfrak{r}\mathfrak{P}_r|J')}{\nu_{J''' J'} + \nu_r}\right]\Bigg|. \quad (22)$$

Für die Streuprozesse zweiter Art ist als Zwischenzustand n zu wählen, entweder $n = (J''', N_s' + 1)$ oder $n = (J''', N', 1_r)$, in beiden Fällen sind sowohl $k \to n$ wie $n \to m$ Emissionsprozesse. Das zugehörige Dipolmoment ist aus der Gleichung (wir berücksichtigen nur den mit E_s proportionalen Teil)

$$|\mathfrak{r}\mathfrak{d}| = \frac{e^2 E_s}{4\pi^2 m \nu_r \nu_s} \Bigg| \mathfrak{r}\mathfrak{s}\,(J''|R_{rs}|J') - \frac{1}{m h}\sum_{J'''}\left[\frac{(J''|\mathfrak{r}\mathfrak{P}_r|J''')(J'''|\mathfrak{s}\mathfrak{P}_s^*|J')}{\nu_{J''' J'} + \nu_s} + \frac{(J''|\mathfrak{s}\mathfrak{P}_s^*|J''')(J'''|\mathfrak{r}\mathfrak{P}_r|J')}{\nu_{J''' J'} + \nu_r}\right]\Bigg|. \quad (22')$$

In (22) kann der Wert (15) von ν_r eingeführt werden, so daß der Nenner $\nu_{J''' J'} + \nu_r = \nu_{J''' J''} + \nu'$ ist. In (22′) kann ebenso der Wert (15′) von ν_r eingeführt werden, so daß der Nenner $\nu_{J''' J'} + \nu_r = \nu_{J''' J''} - \nu_s$ ist.

Durch die Gleichungen (19) und (19′) bzw. die vollständigeren (22) und (22′) wird der Wert von $\mathfrak{d}$ noch nicht vollständig bestimmt. Die Freiheit, die bei der Wahl von $\mathfrak{d}$ noch übrigbleibt, können wir dazu benutzen, eine Übereinstimmung mit der früher nach der „Dichtemethode" abgeleiteten Streuformel zu erzielen. Dort wurde die einfallende Strahlung durch deren elektrischen Vektor

$$Re\left[\mathfrak{E}\, e^{2\pi i\left(\nu t - \frac{n x}{c}\right)}\right] \quad (23)$$

definiert. Die Intensität der in eine beliebige Richtung $\mathfrak{n}'$ zerstreuten Strahlung ist durch eine Summe von Dipolmomenten:

$$\sum_{J'''}^{H_0(J'') < H_0(J') + h\nu} \mathfrak{D}(J'J'') \quad + \sum_{J'''}^{H_0(J'') < H_0(J') - h\nu} \mathfrak{D}(J''J') \quad (24)$$

definiert, wenn J' der Anfangszustand des Atoms ist. Ferner ist

$$\mathfrak{D}(J'J'') = -\frac{e^2}{4\pi^2 m \nu \nu'}\Bigg\{\mathfrak{E}\,(J'|e^{i(\varkappa' - \varkappa)x}|J'') - \frac{1}{m h}\sum_{J'''}\Bigg[\frac{(J'|\mathfrak{E}\mathfrak{p}\, e^{-i\varkappa x}|J''')(J'''|\mathfrak{p}\, e^{+i\varkappa' x}|J'')}{\nu_{J''' J'} - \nu} + \frac{(J'|\mathfrak{p}\, e^{i\varkappa' x}|J''')(J'''|\mathfrak{E}\mathfrak{p}\, e^{-i\varkappa x}|J'')}{\nu_{J''' J''} + \nu}\Bigg]\Bigg\} e^{2\pi i \nu' t}. \quad (24')$$

wobei

$$\nu' = \nu_{J'J''} + \nu, \quad \varkappa = \frac{2\pi\nu}{c} n, \quad \varkappa' = \frac{2\pi\nu'}{c} n' \tag{24''}$$

zu setzen ist. $D(J''J')$ wird aus derselben Formel berechnet, nur ist J' mit J'' zu vertauschen. Offenbar stimmt dies mit der Gleichung (22) und (22') vollständig überein.

Aus dieser Behandlung nach der Diracschen Theorie sieht man ferner, daß jedes Summenglied in (24) die (über eine große Zahl von unabhängig streuenden Atomen im Zustand J' gemittelte) Intensität der mit dem Übergang $J' \to J''$ verknüpften Streustrahlung bestimmt.

§ 3. Die Berücksichtigung des kontinuierlichen Spektrums des Atoms in der Streuformel. In der Streuformel des vorigen Paragraphen ist das kontinuierliche Spektrum des Atoms noch nicht explizite berücksichtigt. Es ist von Bedeutung, einige sich auf das kontinuierliche Spektrum beziehende Fragen etwas näher zu betrachten.

Die Zustände (Eigenfunktionen) des diskreten Termspektrums seien wie früher durch die Eigenwerte J' gewisser Variablen J charakterisiert, und die Zustände des kontinuierlichen Termspektrums in entsprechender Weise durch die jetzt kontinuierliche Folge von Eigenwerten ε' der Energie nebst diskreten Wertefolgen anderer Parameter (etwa als k zusammengefaßt), wie das beim Wasserstoffatom der Fall ist. Der Kürze wegen schreiben wir bis auf weiteres die letztgenannten Parameter nicht explizite aus. Einen Zustand des Systems Atom + Strahlungsfeld können wir der Kürze wegen als $(J'N')$ bzw. $(\varepsilon' N')$ usw. bezeichnen. Die Gleichungen (12) sind nun zu ersetzen durch die folgenden:

$$\left.\begin{aligned}
-\frac{h}{2\pi i}\dot{a}(J'N') &= \sum_{J''N''}(J'N'|v|J''N'')a(J''N'')\,e^{\frac{2\pi i}{h}[W(J'N')-W(J''N'')]t} \\
&\quad + \sum_{N''}\int(J'N'|v|\varepsilon''N'')\,a(\varepsilon''N'')\,e^{\frac{2\pi i}{h}[W(J'N')-W(\varepsilon''N'')]t}\,d\varepsilon'', \\
-\frac{h}{2\pi i}\dot{a}(\varepsilon'N') &= \sum_{J''N''}(\varepsilon'N'|v|J''N'')a(J''N'')\,e^{\frac{2\pi i}{h}[W(\varepsilon'N')-W(J''N'')]t} \\
&\quad + \sum_{N''}\int(\varepsilon'N'|v|\varepsilon''N'')\,a(\varepsilon''N'')\,e^{\frac{2\pi i}{h}[W(\varepsilon'N')-W(\varepsilon''N'')]t}\,d\varepsilon''.
\end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Die Werte der hier vorkommenden Matrixelemente von v können alle den Formeln (11) entnommen werden, wobei eventuell einer oder beide Buchstaben J durch ε zu ersetzen sind. Die Integrationen in bezug auf $\varepsilon', \varepsilon''$ usw. sollen in positiver Richtung über den ganzen kontinuierlichen Eigenwertbereich erstreckt werden.

Wir werden in diesem Paragraphen nur den Fall betrachten, wo sich das Atom anfangs in dem (durch J' bezeichneten) Normalzustand befindet. Dann können nur Streuprozesse erster Art vorkommen. Der Anfangszustand N' des Feldes sei wie früher dadurch gegeben, daß die Feldkomponente s eine Anzahl von N_s' Lichtquanten enthält, während die anderen Feldkomponenten keine Lichtquanten enthalten.

Wir betrachten zunächst die wahren Streuprozesse für den Fall, daß der Endzustand des Atoms ein Zustand ε' des kontinuierlichen Spektrums ist. Der Endzustand des Strahlungsfeldes sei wie früher dadurch gegeben, daß $N_s' - 1$ Quanten der Komponente s gehören und ein Quant der Komponente r. Die Energiegleichung fordert $\nu_r = \nu_{J'\varepsilon'} + \nu_s$, so daß $h\nu_s$ in diesem Falle größer als die Ionisationsenergie des Atoms sein muß. Wenn N'' (der Kürze wegen) den Endzustand des Feldes bezeichnet, so folgt aus (25) in erster Näherung

$$a(\varepsilon' N'') = (\varepsilon' N'' | v | J' N') \frac{1 - e^{\frac{2\pi i}{h}[W(\varepsilon' N'') - W(J' N')]t}}{W(\varepsilon' N'') - W(J' N')},$$

wobei nach (11)

$$(\varepsilon' N'' | v | J' N') = \frac{e^2 h}{2\pi m c^3} \left(\frac{\nu_r \nu_s N_s'}{\sigma_r \sigma_s}\right)^{1/2} (\boldsymbol{rs})(\varepsilon' | Q_{rs} | J')$$

und

$$W(\varepsilon' N'') = \varepsilon' + (N_s' - 1) h\nu_s + h\nu_r$$

ist. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß während der Zeit t ein bestimmtes Quant r gestreut wird, ist demnach

$$\int |a(\varepsilon' N'')|^2 d\varepsilon' = h\left(\frac{e^2}{mc^3}\right)^2 \frac{\nu_r \nu_s N_s'}{\sigma_r \sigma_s} \left|\boldsymbol{rs}(\varepsilon' | Q_{rs} | J')\right|^2 t,$$

wenn t so groß gewählt wird, daß nur ein kleines Integrationsintervall um $\varepsilon' = H_0(J') + h\nu_s - h\nu_r$ merklich zum Integral beiträgt. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Lichtquant der Polarisation $\boldsymbol{r}$ und mit Frequenzen zwischen ν_r und $\nu_r + d\nu_r$ während der Zeit t in das Raumwinkelelement $d\omega_r$ um $\boldsymbol{n}_r$ gestreut wird, ergibt sich durch Multiplikation mit $d\omega_r d\nu_r / \Delta\omega_r \Delta\nu_r$. Diese Streuprozesse entsprechen Endzuständen des Atoms in einem Intervall $d\varepsilon'$, wobei $d\varepsilon' = h d\nu_r$ ist. Die Intensität der Streustrahlung im Abstand R für die Richtung $\boldsymbol{n}_r$, das Frequenzintervall $\nu_r, \nu_r + d\nu_r$ und die Polarisation $\boldsymbol{r}$ ergibt sich dann durch Multiplikation mit $h\nu_r / t R^2 d\omega_r$, woraus folgt

$$dI_r = \frac{I_0}{R^2} \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{\nu_r^3}{\nu_s^3} \left|\boldsymbol{rs}(\varepsilon' | Q_{rs} | J')\right|^2 d\varepsilon' \qquad (26)$$

mit $d\varepsilon' = d(h\nu_r)$. Dabei bedeutet I_0 $(= h\nu_s^3 N_s' / c^2 \sigma_s)$ die Intensität der einfallenden Strahlung.

Um die vollständige Streuformel zu erhalten, gehen wir, dem Verfahren des vorigen Paragraphen entsprechend, zur zweiten Näherung der Lösungen von (25) über, d. h.

$$\begin{aligned} a(J''N'') = \Big[&(J''N''|v|J'N') - \sum_{N'''}\sum_{J'''} F(J''N''; J'''N'''; J'N') \\ &- \sum_{N'''}\int F(J''N''; \varepsilon'N'''; J'N')\,d\varepsilon' \Big] G(J''N''; J'N'; t) \\ &+ \sum_{N'''}\sum_{J'''} F(J''N''; J'''N'''; J'N')\, G(J''N''; J'''N'''; t) \\ &+ \sum_{N'''}\int F(J''N''; \varepsilon'N'''; J'N')\, G(J''N''; \varepsilon'N'''; t)\,d\varepsilon' \end{aligned} \tag{27}$$

neben einem analogem Ausdruck für $a(\varepsilon''N'')$, der durch die Substitution $J'' \to \varepsilon''$ erhalten wird. Die Bedeutung von F und G ist die folgende:

$$\left.\begin{aligned} F(J''N''; J'''N'''; J'N') &= \frac{(J''N''|v|J'''N''')(J'''N'''|v|J'N')}{W(J'''N''') - W(J'N')}, \\ G(J''N''; J'N'; t) &= \frac{1 - e^{\frac{2\pi i}{h}[W(J''N'') - W(J'N')]t}}{W(J''N'') - W(J'N')}. \end{aligned}\right\} \tag{27'}$$

Wir untersuchen nun näher den Fall der kohärenten Streuung, so daß in (26) $J'' = J'$ zu setzen ist. Die Anfangs- und Endenergien des ganzen Systems sind (vgl. oben) $W(J'N') = H_0(J') + N'_s h\nu_s$ bzw. $W(J'N'') = H_0(J') + (N' - 1)h\nu_s + h\nu_r$. Wie in § 2 haben wir die Beiträge der wahren Streuprozesse und zweier Arten von „indirekten" Streuprozessen zu berücksichtigen. Wir erhalten so aus (27), wo $J'' = J'$ zu setzen ist,

$$\begin{aligned} a(J'N'') = \frac{e^2}{2\pi mc^3}\left(\frac{\nu_r \nu_s N'_s}{\sigma_r \sigma_s}\right)^{1/2} \Big\{ &\Big[(rs)(J'|Q_{rs}|J') \\ &- \sum_{J''}[f_1(J'J'') + f_2(J'J'')] - \int [f_1(J'\varepsilon') + f_2(J'\varepsilon')]\,d\varepsilon' \Big] g(\nu_r\nu_s) \\ &+ \sum_{J''} f_1(J'J'')\, g(\nu_r \nu_{J''J'}) + \sum_{J''} f_2(J'J'')\, g(\nu_{J'J''}\nu_s) \\ &+ \int f_1(J'\varepsilon')\, g(\nu_r \nu_{\varepsilon'J'})\,d\varepsilon' + \int f_2(J'\varepsilon')\, g(\nu_{J'\varepsilon'}\nu_s)\,d\varepsilon' \Big\}, \end{aligned} \tag{28}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} f_1(J'J'') &= \frac{(J'|rP_r|J'')(J''|sP_s^*|J')}{mh(\nu_{J''J'} - \nu_s)}, \\ f_2(J'J'') &= \frac{(J'|sP_s^*|J'')(J''|rP_r|J')}{mh(\nu_{J''J'} + \nu_r)}, \\ g(\nu_r\nu_s) &= \frac{1 - e^{2\pi i(\nu_r - \nu_s)t}}{\nu_r - \nu_s} \quad \text{usw.} \end{aligned}\right\} \tag{28'}$$

Der Nenner im Ausdruck für $f_1(J'J'')$ verschwindet, wenn $\nu_{J''J'} = \nu_s$ ist. Wir haben dann Resonanz der einfallenden Strahlung mit dem Über-

gang $J' \longrightarrow J''$ des Atoms. Dieser Fall ist von Dirac untersucht worden. Wir wollen hier den Fall untersuchen, wo ein Zustand ε' existiert, für den $\nu_{\varepsilon' J'} = \nu_s$, so daß Resonanz mit dem Übergang $J' \longrightarrow \varepsilon'$ vorhanden ist. Resonanz dieser Art tritt immer dann auf, wenn die Frequenz ν_s der einfallenden Strahlung höher ist als die Ionisationsenergie des Atoms dividiert durch h. In diesem Resonanzfall liegen die Verhältnisse wesentlich anders als in dem von Dirac untersuchten Falle*.

Unter den Gliedern in den Klammern $\{\ \}$ in (28) brauchen wir nur diejenigen der beiden ersten Zeilen und dazu das Glied $\int f_1(J'\varepsilon')\, g(\nu_r \nu_{\varepsilon' J'})\, d\varepsilon'$ zu berücksichtigen, da die übrigen Glieder auch für große Werte von t klein sind. Demnach ist zu setzen

$$a(J'N'') = \alpha\Big[A\,\frac{1-e^{2\pi i(\nu_r-\nu_s)t}}{\nu_r-\nu_s} + \int \frac{g_r(\varepsilon')}{\nu_s-\nu_{\varepsilon' J'}}\Big(\frac{1-e^{2\pi i(\nu_r-\nu_s)t}}{\nu_r-\nu_s} - \frac{1-e^{2\pi i(\nu_r-\nu_{\varepsilon' J'})t}}{\nu_r-\nu_{\varepsilon' J'}}\Big) d\varepsilon'\Big], \tag{29}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{e^2}{2\pi m c^3}\Big(\frac{\nu_r \nu_s N_s'}{\sigma_r \sigma_s}\Big)^{1/2}, \quad g_r(\varepsilon') = \frac{1}{mh}\,(J'|\mathfrak{r}\mathfrak{P}_r|\varepsilon')\,(\varepsilon'|\mathfrak{s}\mathfrak{P}_s^*|J'),\\ A &= (\mathfrak{r}\mathfrak{s})(J'|Q_{rs}|J') - \sum_{J''}[f_1(J'J'') + f_2(J'J'')] - \int f_2(J'\varepsilon')\,d\varepsilon'. \end{aligned}\right\} \tag{29'}$$

Zur Abkürzung der folgenden Formeln setzen wir ferner

$$\left.\begin{aligned} \frac{\varepsilon'}{h} = \gamma, \quad \nu_s + \frac{1}{h}H_0(J') = \gamma_s, \quad \nu_r + \frac{1}{h}H_0(J') = \gamma_r,\\ h\,g_r(\varepsilon') = l(\gamma), \quad 2\pi t = T \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

und erhalten dann

$$a(J'N'') = \alpha\Big[A\,\frac{1-e^{i(\gamma_r-\gamma_s)T}}{\gamma_r-\gamma_s} + \int \frac{l(\gamma)}{\gamma_s-\gamma}\Big(\frac{1-e^{i(\gamma_r-\gamma_s)T}}{\gamma_r-\gamma_s} - \frac{1-e^{i(\gamma_r-\gamma)T}}{\gamma_r-\gamma}\Big) d\gamma\Big]. \tag{30'}$$

Die Wahrscheinlichkeit für die Streuung eines r-Quants während der Zeit t ist $|a(J'N'')|^2$. Es folgt

$$\begin{aligned} \frac{1}{\alpha^2}|a(J'N'')|^2 = {} & |A|^2 I(\gamma_s\gamma_s) + 2\int Re\,\frac{A\bar{l}(\gamma)}{\gamma_s-\gamma}\,[I(\gamma_s\gamma_s) - I(\gamma_s\gamma)]\,d\gamma\\ & + \iint Re\,\frac{l(\gamma)\bar{l}(\gamma')}{(\gamma_s-\gamma)(\gamma_s-\gamma')}\,[I(\gamma_s\gamma_s) + I(\gamma\gamma')\\ & - I(\gamma_s\gamma') - I(\gamma\gamma_s)]\,d\gamma\,d\gamma' \end{aligned} \tag{31}$$

* Bei den folgenden Rechnungen werden über die auftretenden Funktionen gewisse Voraussetzungen gemacht, die in den praktisch wichtigsten Fällen voraussichtlich erfüllt sind.

mit

$$I(\gamma,\gamma') = \frac{1 + e^{i(\gamma'-\gamma)T} - e^{i(\gamma_r-\gamma)T} - e^{-i(\gamma_r-\gamma')T}}{(\gamma_r-\gamma)(\gamma_r-\gamma')} \text{ usw.} \qquad (31')$$

Die in (3) auftretenden Integrale haben endliche Integranden, wenn $l(\gamma)$ endlich ist, was wir voraussetzen wollen. Nun kann $|a(J'N'')|^2$ nur dann einen für große Werte von t (oder T) in Betracht kommenden Wert haben, wenn gemäß dem Energiesatz ν_r sehr nahe gleich ν_s ist, d. h. wenn γ_r sehr nahe gleich γ ist. Wie in § 2 wird nun die Gesamtwahrscheinlichkeit für die Streuung von Quanten r berechnet, welche derselben Richtung $\mathfrak{n}_r$ und derselben Polarisation $\mathfrak{r}$, aber etwas verschiedenen Frequenzen ν_r entsprechen. Der Ausdruck dafür ist $\int |a(J'N'')|^2 d\nu_r/\Delta\nu_r$. Es scheint erlaubt zu sein, diese Integration in bezug auf ν_r (bzw. γ_r) unter den Integralzeichen in (31) auszuführen. Ferner können bei großem T nach dem oben Gesagten A, $l(\gamma)$ und $l(\gamma')$ bei dieser Integration als Konstante betrachtet werden, indem die Werte dieser Größen für $\gamma_r = \gamma_s$ (bzw. $\nu_r = \nu_s$) eingeführt werden. Da nun z. B., wenn $l(\gamma) = |l(\gamma)|\, e^{i\varphi}$, $l(\gamma') = |l(\gamma')|\, e^{i\varphi'}$ gesetzt wird,

$$Re\, l(\gamma)\,\tilde{l}(\gamma')\, I(\gamma\gamma') = |l(\gamma)|\,|l(\gamma')|\, Re\,[I(\gamma\gamma')\, e^{i(\varphi-\varphi')}] \qquad (32)$$

wird, und da, wie durch komplexe Integration leicht gezeigt wird,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} Re\,[I(\gamma\gamma')\, e^{i(\varphi-\varphi')}]\, d\gamma_r = 2\pi\left[\frac{\sin(\gamma-\gamma')T}{\gamma-\gamma'}\cos(\varphi-\varphi') + \frac{1-\cos(\gamma-\gamma')T}{\gamma-\gamma'}\sin(\varphi-\varphi')\right] \qquad (32')$$

ist, folgt

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta\nu_r}{2\pi a^2}\int |a(J'N'')|^2\,\frac{d\nu_r}{\Delta\nu_r} &= Re\left\{T|A|^2\right. \\
&+ 2A\int\frac{\tilde{l}(\gamma)}{\gamma_s-\gamma}\left[T-\frac{\sin(\gamma_s-\gamma)T}{\gamma_s-\gamma}\right]d\gamma + 2iA\int\frac{\tilde{l}(\gamma)}{\gamma_s-\gamma}\,\frac{1-\cos(\gamma_s-\gamma)T}{\gamma_s-\gamma}\,d\gamma \\
&+ \iint\frac{l(\gamma)\tilde{l}(\gamma')}{(\gamma_s-\gamma)(\gamma_s-\gamma')}\left[T+\frac{\sin(\gamma-\gamma')T}{\gamma-\gamma'}-\frac{\sin(\gamma_s-\gamma)T}{\gamma_s-\gamma}\right. \\
&\qquad \left.-\frac{\sin(\gamma_s-\gamma')T}{\gamma_s-\gamma'}\right]d\gamma\,d\gamma' \\
&+ i\iint\frac{l(\gamma)\tilde{l}(\gamma')}{(\gamma_s-\gamma)(\gamma_s-\gamma')}\left[\frac{1-\cos(\gamma'-\gamma)T}{\gamma'-\gamma}-\frac{1-\cos(\gamma_s-\gamma)T}{\gamma_s-\gamma}\right. \\
&\qquad \left.\left.+\frac{1-\cos(\gamma_s-\gamma')T}{\gamma_s-\gamma'}\right]d\gamma\,d\gamma'\right\}. \qquad (33)
\end{aligned}$$

Die Integranden auf der rechten Seite dieser Formel sind endlich. Im ersten Integral der zweiten Zeile schreiben wir den Klammerausdruck in der Form $T\left[1-\frac{\sin(\gamma_s-\gamma)T}{(\gamma_s-\gamma)T}\right]$ und sehen dann, daß dieses Integral für große T durch

$$T\lim_{\varepsilon\to 0}\left[\int_{-\infty}^{\gamma_s-\varepsilon}+\int_{\gamma_s+\varepsilon}^{+\infty}\right]\frac{\tilde{l}(\gamma)}{\gamma_s-\gamma}\,d\gamma = T\,\text{Pr.-W.}\int\frac{\tilde{l}(\gamma)}{\gamma_s-\gamma}\,d\gamma \tag{34}$$

(Pr.-W. = Prinzipalwert) ersetzt werden kann, vorausgesetzt, daß dieser Prinzipalwert existiert. Für das zweite Integral der zweiten Zeile erhalten wir sofort (für große T) den Wert $\pi T\tilde{l}(\gamma_s)$. Im Integral der dritten und vierten Zeile schreiben wir zunächst den Klammerausdruck in der Form

$$T\left[1-\frac{\sin(\gamma_s-\gamma)T}{T(\gamma_s-\gamma)}\right]\left[1-\frac{\sin(\gamma_s-\gamma')T}{T(\gamma_s-\gamma')}\right]+\frac{\sin(\gamma-\gamma')T}{\gamma-\gamma'}$$
$$-\frac{1}{T}\,\frac{\sin(\gamma_s-\gamma')T\sin(\gamma_s-\gamma)T}{(\gamma_s-\gamma')(\gamma_s-\gamma)}. \tag{35}$$

Das erste Glied dieses Ausdrucks gibt zum betreffenden Integral den Beitrag

$$T\left|\text{Pr.-W.}\int\frac{l(\gamma)}{\gamma_s-\gamma}\,d\gamma\right|^2, \tag{35'}$$

wobei der Prinzipalwert wie oben definiert ist. Im übrigbleibenden Teil jenes Integrals, der den beiden letzten Gliedern von (35) entspricht, führen wir zunächst die Integration in bezug auf γ' aus. Wir erhalten einen wesentlichen Beitrag für große T nur, wenn γ und γ' beide sehr nahe gleich γ_s sind. Da nun

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\gamma'}{\gamma_s-\gamma'}\left[\frac{\sin(\gamma-\gamma')T}{\gamma-\gamma'}-\frac{1}{T}\,\frac{\sin(\gamma_s-\gamma')T\sin(\gamma_s-\gamma)T}{(\gamma_s-\gamma')(\gamma_s-\gamma)}\right]$$
$$=\pi\,\frac{1-\cos(\gamma_s-\gamma)T}{\gamma_s-\gamma} \tag{36}$$

ist, folgt als zweiter Teil des Integrals der dritten und vierten Zeile in (33)

$$\pi\int\frac{l(\gamma)\,\tilde{l}(\gamma_s)}{\gamma_s-\gamma}\,\frac{1-\cos(\gamma_s-\gamma)T}{\gamma_s-\gamma}\,d\gamma=\pi^2 T\,|l(\gamma_s)|^2.$$

Für das letzte Integral in (5) können wir schreiben, wenn der Integrand mit $f(\gamma, \gamma')$ bezeichnet wird,

$$\lim_{\substack{\varepsilon \to 0 \\ \varepsilon' \to 0}} \left[\int_{\gamma_s - \varepsilon}^{\gamma_s - \varepsilon} + \int_{\gamma_s + \varepsilon}^{} \right] d\gamma \left[\int_{\gamma_s - \varepsilon'}^{\gamma_s - \varepsilon'} + \int_{\gamma_s + \varepsilon'}^{} \right] d\gamma' f(\gamma\gamma')$$

$$= \text{Pr.-W.} \int \frac{l(\gamma)\, d\gamma}{\gamma_s - \gamma} \int \tilde{l}(\gamma') \frac{1 - \cos(\gamma_s - \gamma') T}{(\gamma_s - \gamma')^2} d\gamma'$$

$$- \text{Pr.-W.} \int \frac{\tilde{l}(\gamma')\, d\gamma'}{\gamma_s - \gamma'} \int l(\gamma) \frac{1 - \cos(\gamma_s - \gamma) T}{\gamma_s - \gamma} d\gamma$$

$$= \pi T \left[\tilde{l}(\gamma_s) \text{ Pr.-W.} \int \frac{l(\gamma)\, d\gamma}{\gamma_s - \gamma} - l(\gamma_s) \text{ Pr.-W.} \int \frac{\tilde{l}(\gamma)\, d\gamma}{\gamma_s - \gamma} \right].$$

Demnach wird

$$\frac{\Delta v_r}{2\pi a^2} \int |a(J'N'')|^2 \frac{dv_r}{\Delta v_r} = T \left| A + \text{Pr.-W.} \int \frac{l(\gamma)\, d\gamma}{\gamma_s - \gamma} - i\pi l(\gamma_s) \right|^2. \quad (37)$$

Dies ist nun gerade dasjenige Ergebnis, welches erhalten wird, wenn in (28) nur die zwei ersten Zeilen berücksichtigt werden, und wenn im divergenten Integral $\int f_1(J'\varepsilon')\, d\varepsilon' = \frac{1}{mh} \int \frac{(J'|\mathbf{r}\mathbf{P}_r|\varepsilon')(\varepsilon'|\mathbf{s}\mathbf{P}_s|J')}{\nu_{\varepsilon' J'} - \nu_s}$ zur Erhaltung eines endlichen Integralwertes die Unstetigkeitsstelle durch eine infinitesimale Ausweichung in die komplexe ε'-Ebene vermieden wird, wobei diese Ausweichung in die negativ imaginäre Halbebene zu verlegen ist*.

In derjenigen Betrachtungsweise, die am Ende von § 2 angegeben wurde, läßt sich dieses Ergebnis in der folgenden Form ausdrücken. Wir bezeichnen die einfallende Welle gemäß (22). Im Anschluß an (23') kann dasjenige Dipolmoment, welches die kohärente Streustrahlung bestimmt, vollständiger in der Form

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{D}(J'J') = &- \frac{e^2}{4\pi^2 m \nu^2} \Bigg\{ \mathbf{E}(J' | e^{i(x'-x)\mathbf{x}} | J') \\ &- \frac{1}{mh} \sum_{J''} \left[\frac{(J'|\mathbf{E}\mathbf{p}\, e^{-i\mathbf{x}\mathbf{x}}|J'')(J''|\mathbf{p}\, e^{i\mathbf{x}'\mathbf{x}}|J')}{\nu_{J''J'} - \nu} \right. \\ &\left. + \frac{(J'|\mathbf{p}\, e^{i\mathbf{x}'\mathbf{x}}|J'')(J''|\mathbf{E}\mathbf{p}\, e^{-i\mathbf{x}\mathbf{x}}|J')}{\nu_{J''J'} + \nu} \right] \\ &- \frac{1}{mh} \int \sum_k \left[\frac{(J'|\mathbf{E}\mathbf{p}\, e^{-i\mathbf{x}\mathbf{x}}|\varepsilon' k)(\varepsilon' k|\mathbf{p}\, e^{+i\mathbf{x}'\mathbf{x}}|J')}{\nu_{\varepsilon' J'} - \nu} \right. \\ &\left. + \frac{(J'|\mathbf{p}\, e^{i\mathbf{x}'\mathbf{x}}|\varepsilon' k)(\varepsilon' k|\mathbf{E}\mathbf{p}\, e^{-i\mathbf{x}\mathbf{x}}|J')}{\nu_{\varepsilon' J'} + \nu} \right] e^{2\pi i \nu t} \end{aligned}\right\} \quad (38)$$

* Vgl. dazu H. A. Kramers, Congresso Int. d. Fisici Como, wo von ganz anderen Gesichtspunkten aus ein entsprechendes Ergebnis für die gewöhnliche Dispersionsformel diskutiert wird.

geschrieben werden. (In k sind solche Parameter zusammengefaßt, die neben ε' die Eigenfunktionen des kontinuierlichen Spektrums definieren.) Die Vermeidung der Unstetigkeitsstelle soll jetzt durch eine kleine Ausweichung in die positiv imaginäre ε'-Ebene stattfinden.

Um das Ergebnis etwas näher zu beleuchten, betrachte ich speziell die Streuung in der Richtung der einfallenden Welle, so daß $\varkappa' = \varkappa$ gesetzt werden kann. Ferner soll das Atom aus einem Elektron bestehen, das sich im Zentralfeld des Kernes bewegt. Das Atom verhält sich dann als isotroper Oszillator, und wir finden, wenn $\boldsymbol{s}$ ein Einheitsvektor in der Richtung von $\boldsymbol{E}$ ist,

$$\boldsymbol{D}(J'J') = -\boldsymbol{E}\frac{e^2}{4\pi^2 m \nu^2}\left\{1 - \frac{h}{2\pi^2 m}\left[\sum_{J''}\frac{\nu_{J''J'}\,|(J''|e^{i\varkappa\boldsymbol{x}}\boldsymbol{s}\nabla|J')|^2}{\nu_{J''J'}^2 - \nu^2}\right.\right.$$
$$\left.\left. + \int\frac{\nu_{\varepsilon'J'}\sum_k|(\varepsilon' k|e^{i\varkappa\boldsymbol{x}}\boldsymbol{s}\nabla|J')|^2}{\nu_{\varepsilon'J'}^2 - \nu^2}d\varepsilon'\right]\right\}e^{2\pi i\nu t}. \qquad (39)$$

Das Integral in bezug auf ε' kann leicht berechnet werden, wenn der Atomabsorptionskoeffizient σ_ν bekannt ist. Man hat nämlich

$$\sigma_\nu = \frac{e^2 h^2}{2\pi m^2 c\nu}\sum_k|(\varepsilon' k|e^{i\varkappa\boldsymbol{x}}\boldsymbol{s}\nabla|J')|^2. \qquad (39')$$

In dieser Weise werden die Grundlagen der Untersuchungen von Kronig und Kallmann und Mark über die anomale Dispersion im Röntgengebiet allgemeiner gerechtfertigt. Der nach oben angegebenen Regeln auftretende imaginäre Teil des Integrals in bezug auf ε' in (39) soll ferner nach der allgemeinen Formel für den Brechungsindex eines Mediums mit dem gewöhnlichen Absorptionskoeffizienten zusammenhängen. Nach (39') verifiziert man unmittelbar, daß dieser Zusammenhang der richtige ist.

Ganz entsprechende Ergebnisse können für die inkohärenten Teile der Streustrahlung in ähnlicher Weise abgeleitet werden. Die expliziten Formeln können im Anschluß an das vorher Gesagte leicht ausgeschrieben werden.

§ 4. Erweiterung der Streuungsformel für den Fall der Streuung durch ein Atom mit mehreren Elektronen. Statt (4) benutzen wir jetzt die Hamiltonsche Funktion

$$H_1 = \frac{1}{2m}\sum_k\left(\boldsymbol{p}_k + \frac{e}{c}\boldsymbol{A}_k\right)^2 + e\sum_k V_k + U. \qquad (40)$$

Die Summation erstreckt sich über sämtliche Elektronen. $\boldsymbol{A}_k$ ist das Vektorpotential des Strahlungsfeldes am Orte des Elektrons k, V_k

das skalare Potential des Kernfeldes an derselben Stelle. U ist die Coulombsche Wechselwirkungsenergie der Elektronen. $\mathfrak{p}_k$ ist der Impuls des k-ten Elektrons. Es wurden früher Gründe dafür angegeben, daß diese Hamiltonsche Funktion für viele praktische Streuprobleme eine hinreichende Näherung gibt.

Bei Anwendung von (40) statt (4) werden die Rechnungen der vorigen Paragraphen wesentlich nur dadurch modifiziert, daß die Formeln (8) durch die folgende zu ersetzen sind:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{P}_r &= \sum_k \mathfrak{p}_k e^{-\frac{2\pi i \nu_r}{c} \mathfrak{n}_r \mathfrak{x}_k}, & Q_{rs} &= \sum_k e^{-\frac{2\pi i}{k}(\nu_r \mathfrak{n}_r - \nu_s \mathfrak{n}_s)\mathfrak{x}}, \\ & & R_{rs} &= \sum_k e^{-\frac{2\pi i}{k}(\nu_r \mathfrak{n}_r + \nu_s \mathfrak{n}_s)\mathfrak{x}_k}, \\ \mathfrak{P}_r^* &= \sum_k \mathfrak{p}_k e^{+\frac{2\pi i \nu_r}{c} \mathfrak{n}_r \mathfrak{x}_k}, & R_{rs}^* &= \sum_k e^{\frac{2\pi i}{k}(\nu_r \mathfrak{n}_r + \nu_s \mathfrak{n}_s)\mathfrak{x}_k}, \end{aligned}\right\} \quad (41)$$

wobei $\mathfrak{x}_k$ der vom Kern gezogene Lagevektor des k-ten Elektrons ist. Dabei ist z. B. in der Formel (24′) das Matrixelement $(J' \mid e^{i(\mathfrak{x}' - \mathfrak{x})\mathfrak{x}} \mid J'')$ durch $(J' \mid \sum_k \mathfrak{p}_k e^{i(\mathfrak{x}' - \mathfrak{x})\mathfrak{x}_k} \mid J'')$ zu ersetzen, und die anderen Matrixelemente dieser Formel sind in entsprechender Weise zu modifizieren. Die so erhaltene Streuformel unterscheidet sich nur formal von derjenigen Streuformel für ein Atom mit mehreren Elektronen, die früher vom Verfasser gegeben wurde. Eine entsprechende Formel gilt auch für die Streuung durch ein Molekül. Man hat dann nur die Matrixelemente auf die Zustände des ganzen Moleküls zu beziehen.

Zum Schluß sei erwähnt, daß die relativistische Dynamik des Elektrons von Dirac in ganz entsprechender Weise eine Streuformel gibt, die in der Form (24) geschrieben werden kann. Dabei ist doch

$$\mathfrak{D}(J'J'') = \frac{e^2 c^2}{4\pi^2 \nu \nu'} \sum_{J'''} \left[\frac{(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_{J'J'''})\,\mathfrak{A}'_{J'''J''}}{E_{J'''} - E_{J'} - h\nu} + \frac{\mathfrak{A}'_{J'J'''}(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_{J'''J''})}{E_{J'''} - E_{J''} + h\nu} \right] e^{2\pi i \nu' t} \quad (42)$$

zu setzen, wobei

$$\mathfrak{A}_{J'J'''} = \int \bar{\psi}_{J'} \varrho_1 \sigma e^{-i\varkappa \mathfrak{x}} \psi_{J'''} d\tau \quad \text{usw.} \quad (42')$$

zu setzen ist, während $\mathfrak{A}'_{J'J'''}$ durch Ersetzen von $\varkappa$ mit $-\varkappa'$ erhalten wird. Ferner ist

$$\nu' = \frac{1}{h}(E_{J'} - E_{J''} + h\nu). \quad (42'')$$

$\varkappa$ und $\varkappa'$ wird durch (24″) definiert. $\psi_{j'}$ usw. sind Diracsche Eigenfunktionen (jede mit vier Komponenten), $E_{j'}$ usw. sind Diracsche Eigenwerte. ϱ_1 und σ sind Diracsche Matrizen.

Bei Vernachlässigung gewisser Relativitätskorrektionen folgt das erste Glied in Klammern { } von (25) wesentlich aus demjenigen Teile von $\sum_{j'''}$ in (42), der sich auf „negative Energiewerte“ $E_{j'''}$ bezieht; der andere Teil von $\sum_{j'''}$ in (42) entspricht der $\sum_{j'''}$ in (25). Auf die nähere Diskussion von (42) soll aber an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Molekulare Lichtzerstreuung in festen Körpern. III.

Intensität des von kristallinischem Quarz zerstreuten Lichtes.

Von **Gr. Landsberg** und **K. Wulfsohn** in Moskau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. August 1929.)

Die Intensität des von kristallinischem Quarz zerstreuten Lichtes wurde mit der des von CO_2 zerstreuten verglichen. Die experimentellen Resultate stimmen mit denen nach der Formel von Einstein-Smoluchowski berechneten nicht, wohl aber mit den Ergebnissen der Gaußschen Theorie überein. Die Berechnung der Avogadroschen Zahl ergab den Wert $N = 6{,}9 \cdot 10^{23}$.

In zwei vorangehenden Arbeiten* wurde die molekulare Lichtzerstreuung in Quarz festgestellt und die Temperaturabhängigkeit der Intensität des zerstreuten Lichtes untersucht. Es zeigte sich, daß ungefähr 75 % des bei Zimmertemperatur von Quarz zerstreuten Lichtes einen Anteil vorstellt, welcher proportional der Temperatur zunimmt, während die übrigen 25 % einem konstanten, von der Temperatur unabhängigen Anteile gehören. Es lag nahe anzunehmen, daß nur der erste Teil (75 %) als die klassische molekulare Lichtzerstreuung anzusehen ist, während ein Viertel des zerstreuten Lichtes von den zufälligen Inhomogenitäten des Quarzstückes stammen sollte. Die Untersuchung der Intensität des zerstreuten Lichtes für einen anderen Quarzkristall zeigte aber dasselbe Verhältnis (27 % unabhängig von der Temperatur; 73 % linear mit der Temperatur ansteigend). Ein solches Zusammenfallen der Resultate für zwei ganz verschiedene Proben machte die Zurückführung auf zufällige Ursachen ziemlich unwahrscheinlich. Die unlängst entdeckte Erscheinung der Kombinationsstreuung und die Messungen der Intensität von Trabanten für Quarz gestatten eine ganz andere Deutung dieses konstanten Anteils**. In der vorliegenden Arbeit teilen wir die Resultate von Messungen der Intensität des von Quarz zerstreuten Lichtes mit, welche die Vermutung, wonach nur drei Viertel dieses Lichtes ihren Ursprung in der gewöhnlichen molekularen Zerstreuung finden, unterstützen. Diese Messungen

---

* Gr. Landsberg, ZS. f. Phys. **43**, 773, 1927, Nr. 9/10; **45**, 442, 1927, Nr. 5/6, im weiteren mit L. I und L. II zitiert.

** Gr. Landsberg und M. Leontowitsch, ZS. f. Phys. **53**, 439, 1929, Nr. 5/6.

ergeben die Möglichkeit, die theoretischen Formeln zu prüfen und die Avogadrosche Zahl zu berechnen.

§ 1. Versuchsschema. Nach den ausgezeichneten und zuverlässigen Bestimmungen der absoluten Intensität des in Argon zerstreuten Lichtes, welche von Cabannes* u. a. ausgeführt wurden, und den vielen relativen Messungen für verschiedene Gase und Flüssigkeiten ist es wohl nicht mehr nötig, unmittelbare absolute Messungen zu unternehmen. Es ist hinreichend, Quarz mit einigen schon studierten Stoffen in bezug auf die Intensität des zerstreuten Lichtes zu vergleichen. Als Vergleichsobjekt haben wir Kohlensäure gewählt, weil die Intensität des von CO_2 zerstreuten Lichtes theoretisch von derselben Größenordnung sein sollte, wie die des von Quarz zerstreuten, was den Vergleich bedeutend einfacher macht.

Die Versuche wurden mit einer Quecksilberlampe, teilweise mit weißem, teilweise mit monochromatischem ($\lambda = 4358$ Å) Lichte ausgeführt.

Das Versuchsschema und die Meßmethode (photographische Photometrierung mittels Netzabschwächer) waren dieselben, wie in L. II**

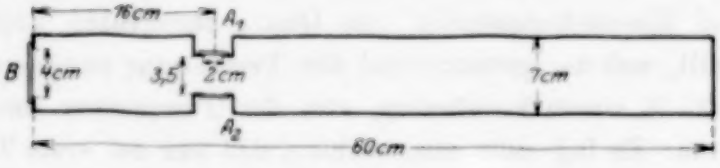


Fig. 1.

Während der Beobachtungen mit Quarz wurden dieselben Maßregeln gegen falsches Licht wie in L. I und L. II getroffen. Bei der Arbeit mit Kohlendioxyd gelang es nur dann das falsche Licht vollständig zu beseitigen, wenn die entsprechende Form des Gasgefäßes gefunden wurde. Nach einigen Proben haben wir die Form ausgewählt, welche in Fig. 1 gezeigt ist (Längsschnitt). Ein Zylinder aus Messing, von innen geschwärzt, hatte die Länge 60 cm und 7 cm Durchmesser. A_1 und A_2 sind zwei Fenster für Ein- und Auslassen des primären Lichtbündels. Das durchgehende Licht wurde in einem speziellen Schwarzhohlkörper absorbiert,

* J. Cabannes, Ann. de phys. **15**, Januar-Februar 1921.

** Um die Genauigkeit der Messungen zu erhöhen, wurde die Größe der zu photometrierenden Flecke kleiner gemacht, so daß auf 1 cm² der photographischen Platte ungefähr 20 Aufnahmen gebracht werden konnten. Der Durchmesser jedes Fleckes war gleich 1,5mm; die Photometrierung wurde mittels eines Hartmannschen Mikrophotometers ausgeführt, das dem Astrophysikalischen Institut Moskau gehört. Für die liebenswürdige Erlaubnis, dieses Instrument benutzen zu dürfen, sprechen wir dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. W. Fessenkoff, unseren herzlichen Dank aus.

welcher an der Kamera angebracht wurde, in der das Gefäß sich befand (ganz ähnlich wie bei den Versuchen mit Quarz). Die Entfernung $A_1 A_2$ war der zwischen den Flächen des untersuchten Quarzblockes genau gleich, so daß das Gefäß mit CO_2 an Stelle des Quarzes gelegt werden konnte. Das vordere Ende des Messingzylinders, welches auf 16 cm von dem Lichtbündel entfernt war, wurde mit einem Stück Glas B geschlossen. Das hintere lange Ende des Gefäßes lieferte einen schwarzen Untergrund und ersetzte den speziellen schwarzen Hohlkörper. Bei den angegebenen Dimensionen und Form des Gefäßes wurde das falsche Licht praktisch vollständig ausgeschaltet. Um das zu prüfen, evakuierten wir das Gefäß und machten eine Aufnahme mit der gewöhnlichen Expositionszeit; dabei machte sich keine Spur des Lichtes bemerkbar, was beweist, daß weder von den Seitengläsern, noch von den inneren Wänden des Gefäßes Licht in die Photokamera zerstreut bzw. reflektiert wurde.

§ 2. Füllung mit CO_2. Das Gefäß wurde an eine Bombe mit käuflichem flüssigem CO_2 mittels zweier U-förmiger Röhren mit Trockenmitteln ($CaCl_2$ und P_2O_5) und zweier anderer langer Röhren mit Watte, welche die Kohlensäure von Staub befreien sollten, angeschlossen. Das Anbringen von weiteren Schutzmitteln gegen Staub (mehr Röhren mit Watte, oder Schottsche Glasfilter) ließ die Intensität des zerstreuten Lichtes unverändert; es wurde voraus evakuiert und dann langsam mit CO_2 gefüllt. Die Dauer der Füllung variierte von 15 Minuten bis 2 Stunden, ohne die geringste Änderung in den Resultaten hervorzurufen. Das beweist, daß die Entstäubung der Kohlensäure unter den beschriebenen Bedingungen vollkommen erreicht wurde. Der Druck der Kohlensäure wurde gemessen und die Ergebnisse auf normalen Druck (760 mm) reduziert.

§ 3. Die Netzabschwächer aus geschwärztem messingenen Siebgewebe ließen bzw. 15,8%, 29,8%, 40,5% und 100% (ohne Netz) des einfallenden Lichtes durch. Auf jede photographische Platte wurde das von CO_2 zerstreute Licht ohne Netz mindestens zweimal aufgenommen und dann noch einige Aufnahmen des von Quarz zerstreuten Lichtes durch verschiedene Netzfilter gemacht. Das gab die notwendigen Intensitätsmarken und gestattete, das Verhältnis der Intensitäten J_{CO_2} und J_{Quarz} in üblicher Weise zu bestimmen.

Die Expositionszeit blieb selbstverständlich für alle Aufnahmen dieselbe und wurde so gewählt, daß die Schwärzung der photographischen Platten in das Gebiet der normalen Schwärzung hineinfiel (2 Stunden für monochromatische und 20 Minuten für weiße Beleuchtung). Um kontrollieren zu

können, ob während des Versuches keine Änderung der Intensität der Lichtquelle stattfindet, wurde immer die Reihenfolge der Aufnahmen so gewählt: Kohlensäure – Quarz – Kohlensäure. Die Photogramme, welche einen merklichen Unterschied zwischen erster und letzter Aufnahme zeigten, wurde weggelassen. Platten: Iso-Zenith und Monarch, Ilford; Entwicklung: Hydrochinon bei 19°C 8 Minuten in Dunkelheit.

§ 4. Versuchsergebnisse. Es wurden 13 endgültige Versuchsserien erhalten, im weißen sowie im monochromatischen Lichte der Quarzlampe. Die Monochromatisierung wurde ausgeführt mit einem Lichtfilter aus einer wässerigen Lösung von $CuSO_4 . NH_3$ (ungefähr 3 %) und Chininsulfat (ungefähr 2 %) in zwei getrennten Gefäßen. Die spektrographische und spektralphotometrische Untersuchung der selektiven Absorption dieses Filters zeigte, daß praktisch aus dem ganzen Spektrum des Quecksilberbogens nur die Linie 4358 Å übrigblieb (und zwar auf ungefähr 30 % geschwächt). Alle anderen sichtbaren und ultravioletten Linien verschwanden praktisch vollständig (bis auf 1—2 %).

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1.
Quecksilberlampe (von der Quarzlampengesellschaft).

Ohne Lichtfilter		Mit Lichtfilter	
Versuch Nr.	$\frac{J\,\text{Quarz}}{J\,CO_2}$	Versuch Nr.	$\frac{J\,\text{Quarz}}{J\,CO_2}$
1	4,22		
2	3,70	1	3,81
3	4,27	2	3,88
4	4,15	3	4,16
5	4,10	4	4,13
6	4,00	5	3,94
7	3,94	6	4,40
	4,04		4,05

Das Zusammenfallen der Resultate für weißes und monochromatisches Licht kann folgendermaßen erklärt werden: im Falle von CO_2 und Quarz ändern sich die Brechungsexponenten in dem Spektralgebiet, für welches die photographische Platte besonders empfindlich ist, in fast gleichem Maße. Außerdem gehört das Maximum der photographischen Wirkung einer Quarzlampe mit Glasoptik der Linie 4358 Å, welche gerade durch unsere Lichtfilter ausgesondert wurde. Das Zusammenwirken dieser Ursachen macht offensichtlich den Unterschied für weißes und monochromatisches Licht unmerkbar.

§ 5. Notwendige Korrektionen. Wie schon früher erwähnt, wurde die Intensität des von CO_2 zerstreuten Lichtes auf normalen Druck reduziert. Diese Korrektion ist in der Tabelle 1 schon angebracht.

Wenn das primäre Lichtbündel nicht parallel ist, so wird seine Form in Quarz und Kohlensäuregas etwas verschieden sein, weil die Brechungsexponenten sehr verschieden sind. Um eine entsprechende Korrektion entbehrlich zu machen, wurde das Primärbündel fast parallel gemacht. Die spezielle photometrische Ausmessung der Aufnahmen des in CO_2 und Quarz zerstreuten Lichtbündels zeigte, daß bei der angewandten Einrichtung die Querschnitte und also auch die Dichten des einfallenden Lichtes am hellsten Orte des Bündels in beiden Fällen praktisch identisch waren und keine Korrektionen beanspruchten. Wohl ist aber eine andere Korrektion notwendig, welche mit der Anwesenheit von zwei zusätzlichen Reflexionen verbunden ist, die an den inneren Flächen der Fenster A_1 und B bei den Aufnahmen mit Kohlensäure stattfanden und im Falle des Quarzes fehlten. Unter der Annahme, daß das Einfallen der Strahlen auf diese Oberflächen normal erfolgt (diese Annahme ist bei kleinem Raumwinkel des zerstreuten Lichtes und beinahe parallelem Primärbündel wohl zulässig) finden wir für $\lambda = 4358$ Å den Korrektionsfaktor

$$K = \left(1 - \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}\right)^2 = 0{,}91.$$

Mit dieser Korrektion bekommen wir aus Tabelle 1

$$\frac{J_{Qu}}{J_{CO_2}} = 3{,}68.$$

§ 6. Vergleich mit der Theorie. Wie wir schon im Anfange gezeigt haben, kann die volle Intensität des von dem Quarzkristall zerstreuten Lichtes mittels der klassischen Theorie der molekularen Zerstreuung nicht gedeutet werden. Ein Viertel von diesem Lichte hat einen anderen Ursprung. Nach den Messungen von Landsberg und Leontowitsch* liegt die Annahme nahe, daß dieser Teil durch die Kombinationsstreuung bedingt wird. Ob diese Erklärung richtig oder falsch sei, zeigt der Temperaturgang der Intensität unzweideutig, daß nur drei Viertel von dem von Quarz zerstreuten Lichte den Gesetzen der klassischen Streuung folgt, und nur dieser Teil ist mit den Ergebnissen der klassischen Theorien zu vergleichen.

* Gr. Landsberg und M. Leontowitsch, ZS. f. Phys. **53**, 439, 1929, Nr. 5/6.

Nach den Resultaten dieser Arbeit ist also das Verhältnis:

$$\frac{\text{Intensität des von Quarz molekular zerstreuten Lichtes}}{\text{Intensität des von Kohlensäure molekular zerstreuten Lichtes}} = 3{,}68 \cdot 0{,}75 = 2{,}76.$$

Die Fluktuationstheorie der molekularen Lichtzerstreuung (Smoluchowski-Einstein) führt zur wohlbekannten Formel:

$$\frac{J}{J_1} = \frac{RT_0}{N} \cdot \frac{2\pi^2}{\lambda^4} \cdot \varkappa \cdot n^2 \cdot \varrho^2 \left(\frac{\partial n}{\partial \varrho}\right)^2,$$

wo J die Intensität des zerstreuten und J_1 die des primären natürlichen Lichtes ist; $\varkappa$ die Kompressibilität, n den Brechungsexponenten bezeichnen und R, T, N und λ die gewöhnliche Bedeutung haben. Für die Flüssigkeiten und Gase mit anisotropen Molekülen wird das zerstreute Licht teilweise depolarisiert, und diese Erscheinung führt zur Vergrößerung der Intensität des zerstreuten Lichtes. Wie Cabannes* zeigte, wird diese Zunahme durch den Faktor

$$f = \frac{6(1+r)}{6-7r}$$

gegeben, wo r der Depolarisationskoeffizient ist. Nach den Messungen von Cabannes* u. a. ist für Kohlensäure $f = 1{,}23$. Wenn wir diesen Wert benutzen, $\varrho \frac{\partial n}{\partial \varrho} = 0{,}479$ annehmen (nach den Ergebnissen von Pockels** berechnet) und die anderen Konstanten aus den Tabellen von Landolt-Börnstein entnehmen, so bekommen wir für $\frac{J_{Qu}}{J_{CO_2}}$ den theoretischen Wert

$$\frac{J_{Qu}}{J_{CO_2}} = 6{,}8,$$

welcher den experimentell gefundenen weit übertrifft. Diese Diskrepanz ist kaum durch Versuchsfehler zu erklären. Der wahrscheinlichste Fehler — falsches Licht —, der die Intensität des zerstreuten Lichtes vergrößern kann, spielt hier sicher keine Rolle. In der Tat gestattet die Versuchsanordnung mit CO_2, diese Fehlerquelle herauszuschälen und sie zu beseitigen. Dieselbe Fehlerquelle mußte in den Versuchen mit Quarz, wo sie nicht zu beseitigen ist, für das Verhältnis $\frac{J_{Qu}}{J_{CO_2}}$ einen höheren und nicht einen kleineren Wert ergeben. Es liegt also nahe, die Richtigkeit der

* J. Cabannes, l. c.

** F. Pockels, Wied. Ann. **30**, 151 und 269, 1889, Nr. 5.

theoretischen Formel anzuzweifeln. Die Einsteinsche Formel ist in der Tat nur für Gase und Flüssigkeiten gültig, weil bei ihrer Ableitung nur die Dichteschwankungen beachtet wurden.

Eine für feste Körper besser angepaßte Theorie suchte Gans zu geben*, in der er auch der Veränderung des Brechungsexponenten, die mit den Schwankungen der Form ohne Volumenänderung (Schiebung) verbunden ist, Rechnung trägt.

Gans erhielt die Formel

$$\frac{J}{J_1} = \frac{RT}{N} \cdot \frac{\pi^2}{\lambda^4} \cdot \frac{1}{30} \cdot \left[\frac{15\delta^2 + 10\delta\delta' + 6\delta'^2}{H + \frac{4}{3}K} + \frac{13\delta'^2}{2K} \right],$$

wo δ die Veränderung der optischen Dielektrizitätskonstante bei einer Volumenvergrößerung, δ' die bei einer Formänderung ohne Änderung des Volumens, $H = \frac{1}{\varkappa}$ der reziproke Wert des Kompressibilitätskoeffizienten und K der Torsionsmodul sind.

Die Ganssche Formel wird für einen festen isotropen Körper abgeleitet und konnte nicht ohne weiteres auf Quarz angewandt werden. Wir können aber die von Pockels für deformierten Quarz erhaltenen Werte der Tensorkoeffizienten des Fresnelschen Ovaloids mitteln und die Anisotropieglieder vernachlässigen. Zum Glück sind die dabei begangenen Fehler klein und das Endresultat kann als ziemlich zuverlässig betrachtet werden. Unter Vorbehalt können wir auf diese Weise J/J_1 für kristallinischen Quarz nach der Ganssschen Theorie berechnen.

Gans schreibt für den Tensor der Dielektrizitätskonstante (in Pockelsschen Bezeichnungen)

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_{11} - \varepsilon_0 &= \delta\Delta + \delta' x_x \\ \varepsilon_{22} - \varepsilon_0 &= \delta\Delta + \delta y_y \\ \varepsilon_{33} - \varepsilon_0 &= \delta\Delta + \delta' z_z \end{aligned}\right\} \text{ wo } \Delta = x_x + y_y + z_z$$
$$\varepsilon_{23} = \varepsilon_{32} = \frac{\delta'}{2} y_z$$
$$\varepsilon_{13} = \varepsilon_{31} = \frac{\delta'}{2} z_x \qquad \text{(A)}$$
$$\varepsilon_{23} = \varepsilon_{32} = \frac{\delta'}{2} x_y$$

* R. Gans, Ann. d. Phys. **77**, 317, 1925.

Die entsprechenden Formeln von Pockels für Quarz (rhomboedrisches System) sind

$$\left.\begin{aligned}
\varepsilon_{11} - \varepsilon_0 &= -\frac{n^4}{c^2}(a_{11}x_x + a_{12}y_y + a_{13}z_z + a_{14}y_z)\\
\varepsilon_{22} - \varepsilon_0 &= -\frac{n^4}{c^2}(a_{12}x_x + a_{11}y_y + a_{13}z_z - a_{14}y_z)\\
\varepsilon_{33} - \varepsilon_0 &= -\frac{n^4}{c^2}(a_{31}x_x + a_{31}y_y + a_{33}z_z)\\
\varepsilon_{23} = \varepsilon_{32} &= -\frac{n^4}{c^2}(a_{41}x_x - a_{41}y_y + a_{44}y_z)\\
\varepsilon_{13} = \varepsilon_{31} &= -\frac{n^4}{c^2}(a_{44}z_x + a_{41}x_y)\\
\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} &= -\frac{n^4}{c^2}\left(a_{14}z_x + \tfrac{1}{2}(a_{11} - a_{12})x_y\right),
\end{aligned}\right\} \quad \text{(B)}$$

wo n der Brechungsexponent, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum sind.

Die von Pockels für Quarz experimentell bestimmten Werte der Koeffizienten a_{ij} sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

$\frac{a_{11}}{c^2} = 0{,}138$	$\frac{a_{14}}{c^2} = -0{,}029$	
$\frac{a_{12}}{c^2} = 0{,}250$	$\frac{a_{41}}{c^2} = -0{,}042$	$\frac{a_{33}}{c^2} = 0{,}098$
$\frac{a_{13}}{c^2} = 0{,}259$	$\frac{a_{44}}{c^2} = -0{,}0685$	
$\frac{a_{31}}{c^2} = 0{,}258$		

Um (B) auf die Form (A) bringen zu können, muß man folgende Annahme machen:

$$a_{14} = a_{41} = 0;\ a_{12} = a_{13} = a_{31} \text{ und } \frac{a_{33} - a_{12}}{2} = \frac{a_{11} - a_{12}}{2} = a_{44}.$$

Obgleich diese Bedingungen nicht streng erfüllt sind, sind die Abweichungen ziemlich klein und wir können also (B) in der notwendigen Weise umformen. Dann bekommen wir im Mittel

$$\delta = -1{,}49 \text{ und } \delta' = 0{,}78.$$

Für die Elastizitäts- und Torsionsmoduln nehmen wir auch die mittleren Werte an, nämlich

$$H = \frac{1}{\varkappa} = 3{,}635 \cdot 10^{11}\ \text{dyn/cm}^2$$

(nach Madelung*) und

$$K = 4{,}12 \cdot 10^{11}\ \mathrm{dyn/cm^2}.$$

Mit diesen Werten bekommen wir aus Formel (1, 2 und 3)

$$\frac{J_{Qu}}{J_{CO_2}} = 2{,}685.$$

Der experimentell gefundene Wert (2,72) stimmt also gut mit dem nach der Theorie von Gans berechneten überein.

Aus diesen Daten kann man die Avogadrosche Zahl berechnen. Das ergibt

$$N = 6{,}9 \cdot 10^{23},$$

einen Wert, welcher dem aus Beobachtungen über Lichtzerstreuung in Gasen erhaltenen nahe liegt. Es wäre von Interesse, die Anwendbarkeit der Gansschen Theorie auch an anderen kristallinischen Körpern und insbesondere an isotropen Körpern zu prüfen. Diesbezügliche Versuche mit Steinsalz sind im Gange.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der theoretischen Physik der 1. Universität Moskau, welches unter Leitung von Professor Dr. L. Mandelstam steht, ausgeführt. Wir betrachten als eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Mandelstam für seine stetige Teilnahme unseren wärmsten Dank auszusprechen.

Moskau, Inst. für theoret. Phys. d. 1. Staatsuniversität, 28. Juli 1929.

* E. Madelung und R. Fuchs, Ann. d. Phys. **65**, 289, 1921.

Stöße zweiter Art zwischen Elektronen und angeregten Molekülen.

Von **A. Leipunsky** und **E. Strauff** in Leningrad.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1929.)

Die Existenz von Stößen zweiter Art zwischen Elektronen und angeregten Molekülen haben schon Klein und Rosseland vorausgesagt. Dennoch hat sie bis jetzt noch niemand beobachtet. In dieser Arbeit haben wir die Tatsache benutzt, daß bei der Reaktion der Phosphoroxydation sich im Volumen viele angeregte Moleküle bilden. Als wir durch die Reaktionszone Elektronen durchlaufen ließen, konnten wir Elektronen beobachten, deren Geschwindigkeit viel größer war als die, welche der Potentialdifferenz entsprach. Aus der Diskussion der Versuchsverhältnisse wurde es klar, daß diese Elektronen ihre Zusatzgeschwindigkeit durch Stöße zweiter Art erhalten haben. Es wurde weiter versucht, in einer Überschlagsrechnung die Wahrscheinlichkeit der Stöße zweiter Art zu bestimmen. Die untere Grenze für diese Wahrscheinlichkeit wurde gleich 10^{-5} gefunden. Aus dem möglichen Mechanismus der Auslöschung der angeregten Moleküle wurde der wahrscheinlichste Wert dieser Wahrscheinlichkeit bestimmt. Dieser Wert stimmt der Größenordnung nach, wie auch zu erwarten war, mit der Wahrscheinlichkeit der Stöße erster Art überein und ist von der Größenordnung 10^{-3} bis 10^{-4}. Es werden einige Betrachtungen über die Bedeutung des beobachteten Phänomens für den Mechanismus der Verbreitung einiger Explosionsreaktionen erörtert.

Die Existenz der Stöße zweiter Art wurde zuerst von Klein und Rosseland* vorausgesagt. Aus der Einsteinschen Ableitung der Planckschen Formel folgt, daß das thermische Gleichgewicht zwischen der schwarzen Strahlung und den Atomen durch die Emissions- und Absorptionsprozesse nicht gestört wird. Dabei gibt es, im Gleichgewichtszustand, für jeden elementaren Prozeß einen ebenso häufig vorkommenden inversen Prozeß, der in entgegengesetzter Richtung verläuft. Für diesen Fall ist die Existenz des Einzelgleichgewichts (des Gleichgewichts jedes elementaren Prozesses) bewiesen. Es gibt jedoch viele Gründe, anzunehmen, daß das Einzelgleichgewicht immer statthat, wenn das ganze System sich im Gleichgewicht befindet (Prinzip des Einzelgleichgewichts).

Indem sie dieses Prinzip auf den Fall des Gleichgewichts zwischen Elektronen und Molekülen anwandten, kamen Klein und Rosseland zu dem Schluß, daß, wenn, wie bekannt, die Anregung von Atomen und Molekülen durch Elektronenstoß möglich ist, bei welchem ein Teil der kinetischen Energie des Elektrons in die Anregungsenergie des Teilchens übergeht, auch der inverse Prozeß, bei welchem die Energie des angeregten Teilchens durch Stoß in kinetische Energie des Elektrons übergeht, möglich sein muß.

* ZS. f. Phys. **4**, 46, 1921.

Die Stöße von Elektronen und Atomen, die zur Anregung der letzten, und zum Verlust von kinetischer Energie des Elektrons führen, wurden von Klein und Rosseland Stöße erster Art genannt; Stöße mit inverser Energiebilanz, Stöße zweiter Art.

Auf Grund einfacher statistischer Betrachtungen haben Klein und Rosseland folgende Formeln, die die Beziehung zwischen der Wahrscheinlichkeit von Stößen zweiter Art (S_2), der Wahrscheinlichkeit von Stößen erster Art (S_1), der Energie des stoßenden Elektrons (E_2) und der Energie des angeregten Moleküls W ausdrücken, erhalten:

$$S_2(E_2) = S_1(E_2 + W)\sqrt{\frac{E_2 + W}{E_2}}. \qquad (1)$$

Betrachten wir jetzt den Gang der Anregungsfunktion; Fig. 1 haben Leipunsky und Pawlow für Hg*, Fig. 2 Dymond für He gefunden.

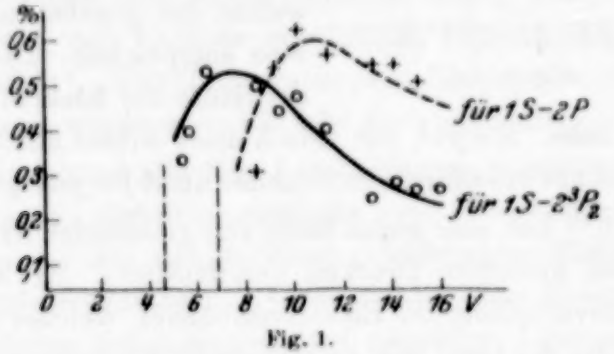


Fig. 1.

Wir sehen, daß, wenn die Energie des Elektrons E_2 im Vergleich zur Anregungsenergie W klein ist, die Wahrscheinlichkeit $S_1(E_1)$ schon eine erhebliche Größe erreicht, so daß der Ausdruck $S_1(E_2 + W)\sqrt{\frac{E_2 + W}{E_2}}$ sehr groß wird. Folglich ist die ihm gleiche Wahrscheinlichkeit von Stößen zweiter Art $S_2(E_2)$ bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten besonders groß. Zu diesem Schluß kann man noch auf folgende Weise kommen: Nach dem Prinzip des Einzelgleichgewichts muß die Häufigkeit der Stöße erster und zweiter Art gleich sein. Schematisch wollen wir es so bezeichnen: $\vec{e} + M \rightleftarrows e + M'$, wo $\vec{e}$ ein schnelles Elektron, e das Elektron, das die Geschwindigkeit verloren hat, M das Molekül in normalem Zustand und M' das Molekül in angeregtem Zustand sind.

Bei Stößen erster Art muß man die Gleichung von links nach rechts lesen, bei Stößen zweiter Art von rechts nach links. Die Wahrscheinlich-

* Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges., Phys. Teil **59**, 399.

keit des ersten Prozesses ist, gemäß dem Gang der Anregungsfunktion, schon groß, wenn die Geschwindigkeit von $\vec{e}$ die Anregungsenergie nur wenig übersteigt, d. h. wenn die Geschwindigkeit des Elektrons e klein ist. Also ist (nach dem Prinzip des Einzelgleichgewichts) auch der inverse Prozeß der Stöße zweiter Art bei diesen Geschwindigkeiten sehr wahrscheinlich.

Leider ist das vorliegende Material der experimentellen Prüfung der Stöße zweiter Art zwischen Elektronen und Molekülen sehr gering und nicht unbestritten. Smyth* hat mit Hilfe des Magnetfeldes ein Elektronenbündel analysiert, welches durch Joddampf durchgegangen war. Er fand Elektronen, deren Geschwindigkeiten um 3 Volt größer waren als die, welche der gegebenen Potentialdifferenz entsprachen. Diese Größe liegt der Größe der Elektronenaffinität der Jodatome sehr nahe. Smyth hat jedoch diese Arbeit nicht veröffentlicht, da er das Resultat aus verschiedenen Gründen nicht für genügend sicher hielt.

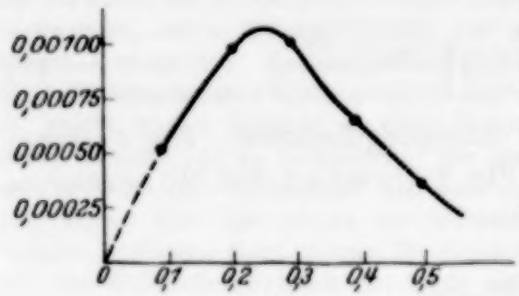


Fig. 2.

Langmuir** hat eine ganze Serie von glänzenden Arbeiten über die Gasentladung bei niedrigen Drucken veröffentlicht. Er beobachtete die Geschwindigkeitsverteilung im Elektronenbündel, welches durch das Gas durchging, und die Wirkung von verschiedenen Elektronenbündeln aufeinander. Er fand, daß sich den Geschwindigkeiten der Elektronen, die durch die an das Entladungsrohr angelegte Potentialdifferenz, welche fast gänzlich sich auf das Gebiet des Kathodenfalls erstreckt, hervorgerufen ist, noch eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung überlagert, welche sehr hohen Temperaturen entspricht (20000 bis 80000°).

Es stellte sich heraus, daß diese Temperatur mit der Druckerhöhung abnimmt. Woher kommt diese Temperatur? Es wird ja allen Elektronen dieselbe Geschwindigkeit gegeben, und die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung von Richardsons Elektronen entspricht in diesem Fall einer Temperatur von 2500 bis 3000°. Die Elektronen befinden sich nicht mit den Atomen im Gleichgewicht, da die Temperatur der letzten nicht hoch ist (es wurde die Temperatur der positiven Ionen gemessen, und sie ergab sich als sehr viel niedriger). Bei kleinen Drucken sind die beobachteten

* Proc. Nat. Acad. Amer. **2**, 679, 1925.
** Phys. Rev. **26**, 282, 1925; ZS. f. Phys. **46**, 271, 1927.

Elektronengeschwindigkeiten erheblich größer, als es dem ganzen Potentialgefälle im Entladungsrohr entspricht. Durch sehr geistreiche Anordnungen gelingt es dem Autor, zu zeigen, daß die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung, welche in der Nähe der Anode durch schnelle Elektronen gestört wird, schon in einer kleinen Entfernung von ihr wieder stattfindet. Diese Tatsache zeigt, daß die Geschwindigkeitsverteilung im ionisierten Gas selbst entsteht. Die Temperatur des Bündels wächst schnell mit der Entfernung von der Kathode. Ebenso wirkt auch die Einschaltung eines Magnetfeldes senkrecht zum Bündel. Die Temperatur T_e wächst mit der Dichte des Stromes. Nimmt man zwei parallele Bündel von zwei Kathoden, welche sich auf ein und demselben Potential befinden, und ist die Entfernung zwischen den Bündeln kleiner als $^1/_2$ cm, so wächst die Temperatur so, als ob der Strom der Summe der beiden Ströme gleich wäre. Bei zwei Kathoden von verschiedenem Potential und einer gemeinsamen Anode ist die Temperatur gleich dem Mittel zwischen beiden Temperaturen. Führt man in der Nähe der Kathode eine große Fläche ein, so werden die Elektronen „kälter". Die Temperatur der Elektronen, die quer durch das Bündel gehen, wurde auch als sehr hoch gefunden.

Langmuir erklärt alle diese Erscheinungen durch verschiedene Arten von Schwingungen: elektromagnetische, von Volumladungen kommende und Schwingungen, die sich in dem „elektrischen Plasma" verbreiten, ohne eine Energie mitzuführen. (Unter elektrischem Plasma wird ein Gas verstanden, welches aus positiven und negativen Ladungen besteht und im ganzen neutral ist, aber, wegen der Fluktuation der Dichte der Ladungen verschiedener Zeichen, zur Entstehung von Schwingungen geneigt ist.)

Franck* hält es für möglich, diese Resultate von Langmuir durch eine Erscheinung, die der Ionisation invers ist, zu erklären, nämlich durch den Dreierstoß, der nach folgendem Schema verläuft:

$$M + \overrightarrow{e} \rightleftarrows M^+ + e + e.$$

Ein Dreierstoß zwischen zwei Elektronen und einem Ion führt zu der Bildung eines neutralen Moleküls und zur Beschleunigung eines der beiden Elektronen auf eine Größe, die der befreiten Ionisationsenergie entspricht. Wir hätten hier einen Stoß zweiter Art zwischen dem Atom im Moment der Rekombination mit dem Elektron, das eben erst aus dem Atom befreit ist und noch nicht Zeit hatte, sich zu entfernen, und dem $^1/_2$Volt-Elektron oder dem schnellen Elektron aus dem Kathodenbündel.

* ZS. f. Phys. **47**, 509, 1928.

Mit diesem Mechanismus erklärt Franck alle von Langmuir beschriebenen Beziehungen.

Langmuir fand, daß eine solche Deutung einen sehr kleinen und zahlenmäßig nicht mit dem Experiment übereinstimmenden Effekt geben würde. Aber Franck* erwiderte darauf, daß Langmuir zu kleine Radien für die ionisierten Moleküle ansetzte (von der Größenordnung der nicht angeregten Moleküle), während die Wechselwirkung zwischen den Ionen und Elektronen bei der Rekombination sich auf eine Entfernung von der Größenordnung von 1000 Atomradien erstreckt.

Die in letzter Zeit von Langmuir veröffentlichten Arbeiten haben indessen experimentell die Anwesenheit von Schwingungen im Rohr nach gewiesen; es ist darum möglich, daß es bei allen von ihm beobachteten Erscheinungen wirklich meistenteils nicht die Stöße zweiter Art sind, die die erste Rolle spielen. In enger Beziehung zu den Stößen zweiter Art steht noch eine Erscheinung, die von Rosseland** vorausgesagt und von Auger*** beobachtet wurde. Das ist der sogenannte Augereffekt. Dieser Effekt besteht aus folgenden Erscheinungen: Ein Atom, von welchem ein K-Elektron losgerissen ist, emittiert im allgemeinen eine charakteristische Strahlung. Es kann aber vorkommen, daß ein auf der äußeren Schale sich befindendes Elektron den freigewordenen Platz besetzt. Dann geht die Energie dieses Prozesses auf ein anderes Elektron des ionisierten Atoms über, das das Atom mit einer Geschwindigkeit verläßt, die aus der Gleichung: $\frac{m v^2}{2} = h\nu - P$ bestimmt wird, wo $h\nu$ die Energie der charakteristischen Strahlung, P das Ionisationspotential ist.

So führt also die Absorption eines Energiequants zum Losreißen von zwei (und manchmal auch mehreren) Elektronen. Aber man kann den Mechanismus dieser sozusagen inneren Stöße zweiter Art, die dazu noch mit der Ionisation verknüpft sind, auch anders deuten (wenn auch diese Deutung weniger wahrscheinlich ist), nämlich so, daß die Ausstrahlung doch stattfindet, aber vom Atom selbst absorbiert wird. Wegen der Angreifbarkeit dieser Frage können wir diese Erscheinung nicht als eine mehr oder minder sichere Bestätigung der Anwesenheit von Stößen zweiter Art ansehen.

Es existiert noch eine Erscheinung, welche den Stößen zweiter Art sehr nahe steht, nämlich das direkte Abreißen von Elektronen aus einer

---

* J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße.
** ZS. f. Phys. **14**, 173, 1922.
*** C. R. **180**, 65, 1925.

Metallfläche durch Stöße angeregter (metastabiler) Atome*. Aber diese Erscheinung unterscheidet sich doch etwas von den Stößen zweiter Art, denn die Metallelektronen kann man als Elektronen ansehen, die zu einem großen Molekül gehören. Damit nähert sich diese Erscheinung den Stößen zweiter Art im Franckschen Sinne, d. h. zwischen einem angeregten und einem nichtangeregten Molekül.

Es scheint uns, daß keine anderen Experimente bekannt sind, die die Frage nach der Existenz von Stößen zweiter Art zwischen Elektronen und angeregten Atomen und Molekülen beantworten. Ganz anders liegt die Sache mit Stößen zweiter Art zwischen Atomen und Molekülen. Seitdem Franck** den Begriff der Stöße zweiter Art auf intramolekulare und intraatomare Stöße erweitert hat, hat diese Idee eine sehr große Verbreitung gefunden. Es wurde eine große Zahl von Experimenten durchgeführt, welche den universalen Charakter der Franckschen Stöße zweiter Art und ihre große Bedeutung festgestellt haben. Es genügt zu erwähnen, daß sie eine wichtige Rolle in allen chemischen Prozessen spielen. Die Entwicklung der Ketten verläuft fast in allen Reaktionen mit Hilfe der Stöße zweiter Art im Franckschen Sinne. Auf Grund dieser Erscheinung war es möglich, den Energievorrat des Moleküls, das in einer Reaktion entstanden ist, zu berechnen***, usw.

Aus alledem folgt: Es gibt keine Experimente, welche unzweifelhaft die Anwesenheit der Stöße zweiter Art im Sinne von Klein und Rosseland bestätigen. Darum entschlossen wir uns, die vorliegende Arbeit zu unternehmen, welche zwischen der Anwesenheit und der Abwesenheit der Stöße zweiter Art zwischen Elektronen und angeregten Molekülen entscheiden sollte. Die Lösung dieser Frage ist einerseits von großer prinzipieller Bedeutung, andererseits aber ist sie mit den Fragen der chemischen Kinetik und anderen physikalischen und chemischen Fragen verknüpft.

Die Formel (1) gibt Anlaß zu glauben, daß die Wahrscheinlichkeit von Stößen zweiter Art groß genug sein muß. Sie muß von derselben Größenordnung wie die Wahrscheinlichkeit von Stößen erster Art, und bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten sogar größer sein. Wenn dem wirklich so ist, so werden Stöße zweiter Art, in engerem Sinne, von großem Nutzen bei der Untersuchung verschiedener Erscheinungen sein. So z. B.

---

* W. Webb, Phys. Rev. **24**, 113, 1924; H. Messenger, ebenda **28**, 962, 1926; J. Coulliette, ebenda **32**, 636, 1928.

** ZS. f. Phys. **9**, 257, 1922.

*** M. Polanyi u. a.

in allen Fällen, wo es um die Messung der Anregungsenergie von Molekülen geht, insbesondere, wenn Stöße zweiter Art im Franckschen Sinne wegen Abwesenheit von Resonanz nicht vorkommen. Stöße zweiter Art im engeren Sinne sind von besonders großer Bedeutung für das Verständnis des Ganges der chemischen Reaktionen. Fast immer verläuft die Reaktion nur unter der Bedingung, daß irgendeine Komponente der Reaktion aktiviert ist, d. h. eine Überschußenergie hat. Gewöhnlich dienen als solche aktive Zentren Teile von Molekülen. Aber manchmal (z. B. Hg′ in der Arbeit von Leipunsky und Sagulin*) können auch angeregte Moleküle als aktive Teilchen dienen. Es ist zu erwarten, daß in diesen Fällen die Stöße zweiter Art (Übergang der Energie nur in kinetische Energie) gewöhnlich eine negative Rolle spielen. Ihre Anwesenheit vermindert die Anzahl der angeregten Moleküle. Und die neu entstandenen schnellen Teilchen nehmen nach einigen Zusammenstößen, während welchen sie noch nicht Zeit haben, ein neues Molekül anzuregen, eine mittlere Geschwindigkeit an. Es ist aber möglich, daß in manchen Fällen, z. B. in einer Reihe von Explosionsreaktionen in Gasen, Stöße zweiter Art eine positive Rolle spielen können. Gibt es bei der Reaktion eine große Menge von Elektronen, so nehmen sie durch Stöße zweiter Art die Energie von den Molekülen, die nur eben reagiert haben, auf, übertragen diese Energie durch Stöße erster Art auf andere Moleküle und aktivieren diese. Vielleicht kann ein solcher Mechanismus die ungemein große Ausbreitungsgeschwindigkeit einiger Explosionen erklären.

Ist es so, so bekommen die Versuche von Malinowsky über die Bremsung von Gasexplosionen, die sich in langen zylinderförmigen Röhren verbreiten, durch ein in irgendeinem Punkt angelegtes elektrisches Feld eine sehr einfache Erklärung. Das elektrische Feld zieht die Elektronen, die als Übermittler der Explosion dienen, heraus. Es ist klar, daß dann die Explosion aufhört, sich weiter auszubreiten.

Die Auswahl der Methodik. Am einfachsten kann man Stöße zweiter Art zwischen Elektronen und angeregten Molekülen folgendermaßen nachweisen. Ein Elektronenbündel von einer gegebenen Geschwindigkeit V_1 Volt wird in einen angeregte Moleküle enthaltenden Raum gerichtet. Weiter gehen die Elektronen durch ein Gegenfeld V_2 und kommen schließlich auf eine Auffangplatte. Aus der Vergrößerung der Ladung der Auffangplatte kann man über die Anzahl der sie erreichenden Elektronen urteilen. Ist das Gegenfeld V_2 größer als das beschleunigende

* ZS. f. phys. Chem. (B) **1**, 362, 1928.

Feld V_1, aber kleiner als die Summe $V_1 + W$, wo W die Anregungsenergie der Moleküle ist, so werden nur diejenigen Elektronen die Auffangplatte erreichen, die Stöße zweiter Art erlitten haben. Um diese Erscheinung nachzuweisen, muß die Dichte des Elektronenbündels sowie auch die der angeregten Moleküle groß sein. Diese Tatsache beschränkt die experimentellen Möglichkeiten sehr. So zum Beispiel muß man, was das Elektronenbündel anbetrifft, auf seine Monochromatisierung verzichten, man darf sich nicht der Photoelektronen bedienen usw. Was die angeregten Moleküle anbetrifft, so ist es kaum möglich, von einer Anregung durch Elektronenstoß Gebrauch zu machen, und sehr schwierig ist die Anregung z. B. durch ultraviolettes Licht.

Eine viel größere Ausbeute angeregter Teilchen kann man durch eine entsprechend gewählte chemische Reaktion erreichen. Diese Reaktion muß folgenden Bedingungen genügen: sie muß eine Volumreaktion in der Gasphase sein und bei niedrigen Drucken (ungefähr von der Ordnung von 0,01 mm) energisch genug verlaufen. Diese Forderung rührt daher, daß die freie Weglänge der Elektronen in Rücksicht auf Möglichkeit der technischen Herstellung des Gefäßes von der Ordnung von 1 cm sein muß. Es ist klar, daß eine Reaktion, die bei niedrigen Drucken mit einem räumlichen Leuchten verläuft, allen diesen Bedingungen Genüge leistet, denn dort gibt es ganz gewiß angeregte Moleküle, deren Energie groß genug für die Ausstrahlung des beobachteten Lichtes ist.

Zu solchen Reaktionen gehört die Oxydation des Phosphors, welche wir gewählt haben, die zugleich eine sogenannte Kettenreaktion ist.

Das aktive Zentrum (nach der Meinung von N. Semenoff das Sauerstoffatom), welches die Reaktion beginnt, regeneriert hier wieder auf weiteren Stufen der Reaktion, und so entwickelt sich die Kette. Die Kette breitet sich aus, bis sie an einem fremden Teilchen oder auf der Gefäßwand zerreißt. Es gibt also bei der Kettenentwicklung zwei in Antagonismus sich befindende Erscheinungen: die Bildung neuer Zentren (Aktivierung) und die Vertilgung von aktiven Zentren (Desaktivierung). Wenn die Anzahl der verschwindenden Zentren der Anzahl der sich neu bildenden gleich ist, haben wir eine stationäre, gewöhnlich sehr langsame Reaktion. Wenn die Anzahl der verschwindenden Zentren größer als die Zahl der entstehenden ist, findet keine Reaktion statt. Wenn aber die inverse Beziehung stattfindet, entwickelt sich aus jedem überschüssigen aktiven Zentrum eine neue Seitenkette, welche sich ihrerseits wieder verzweigt. Die Reaktion entwickelt sich mit immer wachsender Geschwindigkeit und es tritt eine Explosion ein.

Wenn bei einer Druckerniedrigung bis zu einem gewissen Druck der Fall eintritt, daß auf der Kettenstrecke vom aktiven Zentrum bis zur Wand, wo die Kette abreißt, kein einziges neues aktives Zentrum gebildet wird, so bleibt die Reaktion stehen, sogar wenn eine genügende Menge von reagierenden Stoffen anwesend ist.

Dieser sogenannte Restdruck wurde bei der Oxydation von P_4 von Chariton und Valta beobachtet. Da der Restdruck wegen der Begrenzung des Reaktionsraumes stattfindet, muß eine Beziehung zwischen der Größe des Restdrucks und der Größe und Form des Gefäßes existieren, was auch wirklich von N. Semenoff* für den Fall der Phosphoroxydation nachgewiesen und von Trifonoff für die photochemische Reaktion $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl$ beobachtet wurde. Für den Fall der Phosphoroxydation hat Semenoff eine Formel aufgestellt, welche die Beziehung zwischen der Anzahl der Kettenglieder ν und den Dimensionen des Gefäßes x und dem Druck der Komponenten $[P_4]$ und $[O_2]$ ausdrückt:

$$\nu = \alpha \frac{x^2}{\lambda^2} [P_4] [O_2]. \qquad (2)$$

Hier ist α ein Koeffizient, λ die freie Weglänge.

Diese Formel liefert sehr gute mit der Erfahrung übereinstimmende Werte. Sie zeigt, daß es bei einem gegebenen Druck des Phosphors einen gewissen Restdruck gibt (welcher auch beobachtet wurde). Und umgekehrt, bei einem gegebenen Druck des Sauerstoffs gibt es einen Restdruck des Phosphors, unter welchem die Reaktion überhaupt nicht vor sich geht. Außerdem zeigt diese Formel, daß der Restdruck des Sauerstoffs umgekekrt proportional dem Quadrat der Gefäßdimensionen (x) ansteigt. Dieser Umstand spielte in unsern weiter angeführten Versuchen eine wichtige Rolle.

Vorläufige Versuche. Der Klarheit wegen wurde zuerst die Frage untersucht, ob sich bei der Oxydation des Phosphordampfes im Sauerstoff nur angeregte Atome oder auch Ionen bilden.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 3 dargestellt.

Der Versuch wurde folgenderweise geführt:

Der mit Benzol gewaschene Phosphor wurde im Vakuum durch Phosphorpentoxyd destilliert. Der elektrolytisch hergestellte Sauerstoff wurde durch ein Rohr mit platiniertem Asbest, das mittels eines elektrischen Ofens bis 400° erhitzt wurde, durchgeschickt und trocknete dann 6 bis 7 Tage über P_2O_5.

* ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 195, 1929.

Während des Versuches wurde der Hahn, der zum Phosphor führt, geöffnet; durch das Kapillarrohr wurde eine bestimmte Menge Sauerstoff (bis zum Druck von einigen hundertstel Millimetern) eingelassen.

Das Elektrometer wurde, noch bevor das Leuchten eintrat, von der Erde isoliert, und dann wurde der Elektrometerausschlag beobachtet.

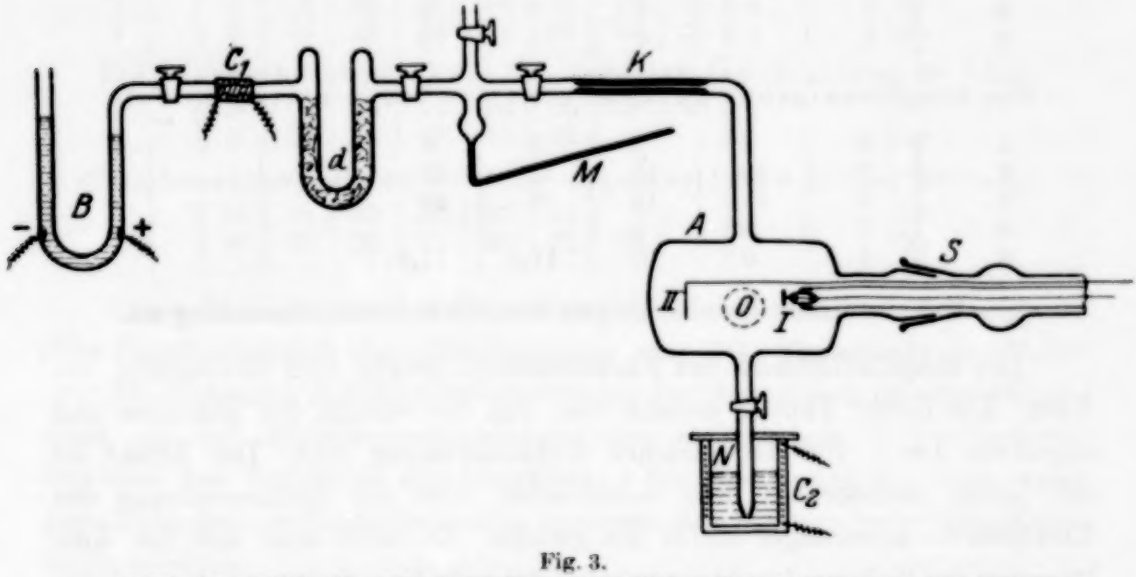


Fig. 3.

A ist das Gefäß, in welchem auf einem Schliff *S* eine mit einem Saitenelektrometer verbundene Platte I und die mit einem Potentiometer verbundene Platte II angeordnet sind,
B ein Gasvoltameter für die Herstellung des Sauerstoffs,
C_1 ein aus einem Rohr mit platiniertem Asbest bestehender Ofen,
d ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Trocknungsgefäß,
M ein Manometer,
K eine Kapillare,
N ein Zusatzrohr mit destilliertem Phosphor, das in ein Wasserbad C_2 taucht,
O führt zur Pumpe.
Der Abstand zwischen den Platten I und II ist 3 cm.

In einem frischen, mit trockenem, von H_2 gereinigten Sauerstoff gut vorbehandelten Gefäß beobachtete man eine nur ganz geringe Bewegung des Elektrometerfadens, welche auf den elektrischen „Stromverlust“ auf der durch Reaktionsprodukte verunreinigten Bernsteinoberfläche zurückzuführen ist. Nachdem in das Gefäß atmosphärische Luft eingelassen war und das Gefäß dann wieder ausgepumpt wurde, bekam man eine sehr deutliche Ionisation.

Es scheint, als ob für die Ionisation die Anwesenheit von Wasserdampf in wenn auch sehr geringen Spuren nötig ist.

Wir führen hier einige Resultate für Gefäße mit Feuchtigkeitsspuren an:

Das beschleunigende Feld für positive Ionen betrug 20 Volt.

Zeit in sec:	5	10	15	20	25	30	35	40
Nr. 1	7,0	10,0	12,5	15,0	17,5	19,5	20,0	20,0
2	5	9	11	12	12	12		
3	7	12	15	17	19	20	20	
4	3	6	8	9	9			
5	4	7	10	12	12			

Das beschleunigende Feld für negative Ionen betrug 20 Volt.

1	6	7	8	9	9			
2	7	12	15	19	19			
3	6	11	15	18	20			
4	7	9	9					
5	5	8	10	11,5	11,5			

Die Zahlen dieser Tabelle zeigen den Elektrometerausschlag an.

Die Empfindlichkeit des Elektrometers betrug 120 Skalenteile pro Volt. Aus dieser Tabelle ersieht man, daß die Ströme der positiven und negativen Ionen von der gleichen Größenordnung sind. Der Effekt ist mit jedem Aufleuchten sehr verschieden, aber die Größenordnung des Elektrometerausschlages bleibt die gleiche. Es wird eine mit der Auslöschung des Volumenleuchtens parallel gehende Verminderung des auf das Elektrometer kommenden Stromes beobachtet. Obgleich das Ausbleiben des Stromes in einem ganz trockenen Gefäß schon darauf schließen läßt, daß es hier keinen merkbaren Photoeffekt gibt, entschlossen wir uns doch, dies direkt zu prüfen. Es entsteht nämlich ein Zweifel, ob nicht die Ladung des Elektrometers von den Photoelektronen hervorgerufen ist.

Nach Petrikaln* liegt die mit einem Quarzspektrographen ermittelte Grenze des Spektrums in dem ultravioletten Gebiet, 2350 Å, was 5,25 Volt entspricht, während die rote Grenze des Photoeffekts vom Nickel, aus welchem die Platten verfertigt waren, einer Wellenlänge von 3500 Å gleich ist, entsprechend der Austrittsarbeit des Elektrons aus Nickel, 4,2 Volt. Also könnten die Photoelektronen tatsächlich ausgelöst werden.

Um diese Frage zu beantworten, benutzten wir einen zylinderförmigen Kondensator; sein innerer Zylinder war ein Platinfaden von 0,1 mm Durchmesser, sein äußerer Zylinder war 2 cm weit. Der Faden wurde mit dem Elektrometer verbunden, und auf den Zylinder wurde ein veränderliches Potential aufgelegt. Wir erhielten folgende Resultate:

* ZS. f. Phys. **22**, 123, 1924.

Zeit in sec:	1	2	3	4	5	6	7	8	Der ganze Ausschlag:
Das beschleunigende Feld für positive Ionen betrug 20 Volt.									
Nr. 1	3	5	6	7	8	9	10	11	60
2	7	10	12	14	16	18	20	22	80
Das beschleunigende Feld für positive Ionen betrug 40 Volt.									
1	5	8	10	12	14	16	18	20	80
2	8	13	16	19	21	23	24	25	100
Das beschleunigende Feld für negative Ionen betrug 20 Volt.									
1	5	8	10	12	14	16	18	20	100
2	8	13	16	18	20	22			100
Das beschleunigende Feld für negative Ionen betrug 40 Volt.									
1	10	15	20	25	27	29			100
2	10	15	20	25	28	31	34		100

Diese Versuche wurden viele Male mit demselben Resultat wiederholt. (Die Empfindlichkeit des Elektrometers war 200 Skalenteile pro Volt.)

Die Tatsache, daß die Größenordnung der Ströme sich im wesentlichen nicht mit der Richtungsveränderung des elektrischen Feldes änderte, trotzdem das Verhältnis der Oberflächen der Elektroden $^1/_{200}$ war, weist darauf hin, daß die Photoelektronen in dieser Erscheinung keine bedeutende Rolle spielten.

Die Versuche haben gezeigt, daß, obwohl sich Ionen bei der Oxydation des Phosphordampfes in Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren bilden, ihre Anzahl doch nicht groß genug ist, um ein wesentliches Hindernis für die Ausnutzung dieser Reaktion für unsere Zwecke darzustellen; außerdem kann die Anzahl der Ionen durch entsprechendes Austrocknen der Komponente der Reaktion und Bearbeitung des Gefäßes vermindert werden.

Weiter stießen wir auf ein unerwartetes Hindernis: die Löschung des räumlichen Leuchtens beim Glühen der Kathode in der Atmosphäre der reagierenden Mischung. Bei unseren Versuchen strömte der Sauerstoff durch ein Kapillarrohr ein und der Phosphordampf wurde durch einen Hahn aus einem Zusatzrohr mit destilliertem Phosphor hereingelassen. Es stellte sich heraus, daß der Effekt der Löschung nicht von der Größe und Richtung des elektrischen Feldes zwischen Kathode und Netz abhängt; daß er ebenfalls auch nicht merklich vom Material des Drahtes (Wolfram, Platin und Platin-Iridium) abhängt. Die Geschwindigkeit der Löschung steigt mit wachsender Temperatur des Drahtes und verminderter Dichte der reagierenden Gase. Zum Beispiel verschwindet bei einem Sauerstoffdruck von 0,04 mm und einem Glühstrom durch den Platindraht von 2,2 A (weißes Glühen), das räumliche Leuchten während 0,5 sec, bei einem Glühstrom

von 1,9 A (gelbes Glühen) während 10 sec; beim Glühstrom von 1,8 A (rotes Glühen) erlischt das Leuchten nicht.

Es sei noch bemerkt, daß trotz des Erlöschens des räumlichen Leuchtens eine Reaktion sich dennoch fortsetzte, worüber man aus einer Verminderung des Druckes im Gefäß urteilen konnte.

Weiter stellte sich folgendes heraus: Brachte man den Draht im Vakuum zum Glühen und wurde nachher der Phosphordampf hereingelassen, dann der Hahn wieder geschlossen und der Glühstrom ausgeschaltet, so beobachtete man beim Einlassen des Sauerstoffs kein Aufleuchten und die Reaktion ging nicht vor sich (soweit man darüber nach der Konstanz des Druckes urteilen kann). Alle diese dem ersten Eindruck nach sonderbaren Erscheinungen kann man, wie es scheint, sehr einfach erklären. Nämlich: Auf der Glühkathode verläuft eine Oberflächenreaktion, welche schnell den Druck der Reagenten bis zum Restdruck vermindert (in unserem Falle handelt es sich nur um den Phosphordruck, denn der Druck des Sauerstoffs ist im Moment des Auslöschens viel höher als der Restdruck); dann bleibt die Volumenreaktion stehen. Wahrscheinlich, haben wir in diesem Fall einerseits die Reaktion der Kathode (PtP_2 und Phosphor-Wolframverbindungen), anderseits Oxydation des Phosphors auf der Kathodenoberfläche, welche die Reaktion stimuliert.

Zugunsten dieser Annahme spricht folgende Tatsache: Wenn im Gefäß eine genügende Menge von Phosphor vorhanden ist, gelingt es nicht, die Volumenreaktion auszulöschen, bis der Sauerstoffdruck nicht kleiner als der Restdruck wird.

In diesem Falle wurde der Phosphor vor dem Versuch auf die mit einem in flüssige Luft getauchten Stückchen Watte abgekühlte Gefäßwand kondensiert. Nachdem in das Gefäß Sauerstoff hereingelassen wurde, nahm man das Stück Watte weg, und der Phosphor sublimierte schnell von einer großen Oberfläche. Dieser Kunstgriff wurde auch bei weiteren Versuchen benutzt.

Versuchsanordnung. Nach den beschriebenen vorläufigen Versuchen gingen wir zu dem Versuch über, die Anwesenheit von Stößen zweiter Art nachzuweisen. Unser Gefäß hatte die Form der Fig. 4.

Der Durchmesser des Gefäßes ist 10 cm, derjenige der Netze 3 cm und der Auffangplatte 2 cm; der Abstand zwischen den Netzen ist 2 cm, zwischen Netz II und Auffangplatte 1 mm.

Bei den ersten Versuchen wurde die Auffangplatte auf Bernstein montiert. Aber es bildete sich stets wegen der Verunreinigung der Oberfläche mit Reaktionsprodukten ein elektrischer Stromverlust, wobei es

sehr schwierig war, die Oberfläche zu reinigen. Dann wurde der Bernstein durch Quarz ersetzt, welchen man sehr bequem reinigen konnte. Aber dennoch trat der Stromverlust während der Volumenreaktion so schnell ein, daß ein längeres Experimentieren unmöglich war. Diese Schwierigkeit gelang es uns dadurch zu beseitigen, daß wir von der Beziehung zwischen dem Restdruck und den Dimensionen des Gefäßes [siehe oben, Formel (2)] Gebrauch machten.

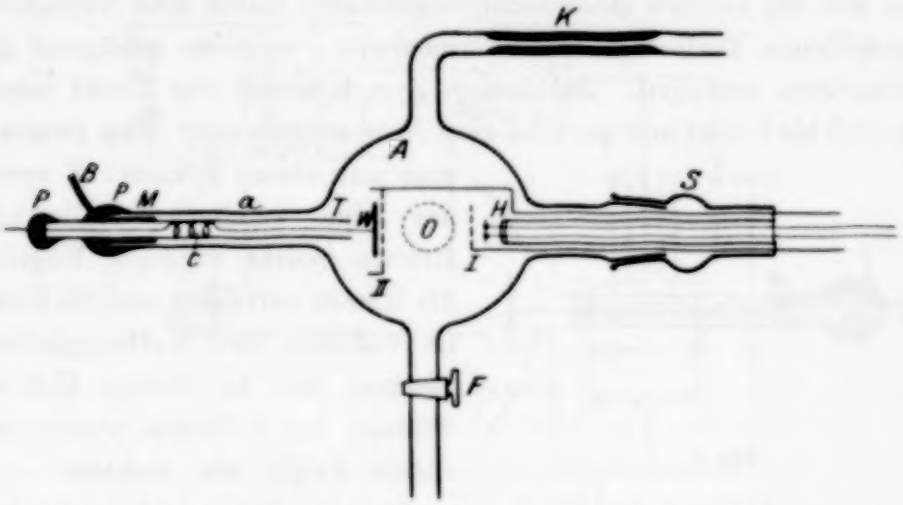


Fig. 4.

A ist das Gefäß, in welchem die Oxydation des Phosphors stattfindet,
O das zur Pumpe führende Rohr,
K die Kapillare, durch welche O_2 eingelassen wurde,
F der Hahn zum Zusatzrohr mit Phosphor,
S der Schliff mit den Einschmelzungen für die Glühkathode bei *H*,
I und *II* sind Netze auf demselben Schliff,
W ist die mit dem Saitenelektrometer verbundene Auffangplatte,
T ein Quarzröhrchen,
C eine Spiralfeder, welche den Draht, auf welchem die Auffangplatte sitzt, verhindert den Rand des Quarzröhrchens zu berühren,
M eine Kupfermuffe, welche das Quarzrohr so orientiert, daß zwischen ihm und dem Zusatzrohr, in welchem es sich befindet, ein ringförmiger Zwischenraum bleibt. Mit Hilfe der Leitung
B kann die Muffe geerdet werden.
P ist eine Piceinschicht.

Der Restdruck ist für enge Teile des Gefäßes viel höher als für breite. In unserm Falle war der Druck noch hoch genug, damit das Leuchten nicht nur im zentralen Teil des Gefäßes, sondern auch in dem relativ breiten Zusatzrohr *a* stattfand.

Wird der Quarzfuß, der die Auffangplatte trägt, von einem System von Glasröhren umgeben, auf welchen die Ketten der Volumenreaktion abreißen, so stellt sich heraus, daß der elektrische Stromverlust sich erst nach einem viel größeren Zeitraum ausbildet. Im letzten Gefäß wurde endlich eine Anordnung benutzt, welche aus Fig. 5 ersichtlich ist.

Das Quarzrohr wurde auf einem Kupferrohr M, welches auch gleichzeitig als Schutzring diente, in ein enges Glasrohr gesetzt, dessen Radius den Radius des Quarzrohrs nur um 1 mm übertraf. Mit dieser Anordnung bildete sich der elektrische Stromverlust so langsam aus, daß ein länger dauerndes Experimentieren möglich wurde.

Da die Wahrscheinlichkeit der Stöße zweiter Art mit der Verminderung der Elektronengeschwindigkeit ansteigt (siehe Einleitung), mußten wir bei kleinen Beschleunigungsfeldern durch eine Verminderung des schädlichen Einflusses der Volumenladungen einen genügend großen Emissionstrom erzeugen. Zu diesem Zweck wurde der Draht möglichst nahe (– 0,5 bis 1 mm) und parallel zum Netz ausgespannt. Das zweite Netz war mit einem Zylinder Z versehen, der eine zweifache Rolle spielte. Erstens sollte er nach Möglichkeit die Ketten zerreißen und die Reaktion im Volumen der Auffangplatte auslöschen, um in diesem Gebiet die Bildung der +-Ionen, welche auf die Platte durch ein elektrisches Feld angezogen werden und das Erscheinen der erwarteten Ladung verdecken, zu vermindern. Zweitens sollte dieser Zylinder die induzierte Ladung, welche im Moment der Einschaltung des Glühstroms wegen der Verschiebung der Kraftlinien entsteht, vermindern. Das elektrische Schema der Anordnung war folgendes:

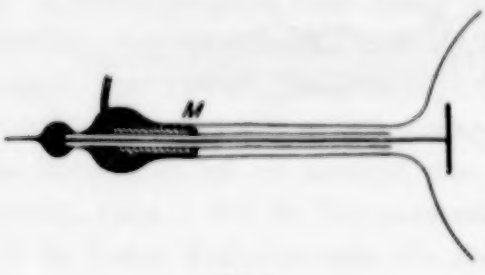


Fig. 5.

Zwischen dem Glühdraht und den Netzen I und II, deren Potential gleich ist, wird mit einem Potentiometer (2) vermittelst eines Spannungsteilers (3) ein die Elektronen V_0 beschleunigendes Feld (gewöhnlich 2,5 Volt) angelegt; zwischen den Netzen und der Auffangplatte (III) wird mit einem Potentiometer ein Gegenfeld für die Elektronen angelegt. Also ist das Potential der Platte 0, der Netze I und II $+V$, des Glühdrahts $+V-V_0$ Volt; $V>V_0$.

Nach dem Auspumpen des Gefäßes und nach Vorbehandlung des Glühdrahts wurde der Hahn zur Pumpe geschlossen, der Hahn zum Gefäß mit Phosphor geöffnet und die Gefäßwand im Gebiet des Netzes I mit einem in flüssige Luft getauchten Stück Watte gekühlt. Der Phosphor destillierte während 10 bis 15 Minuten auf die Gefäßwand, worauf der Hahn zum Phosphor geschlossen wurde. Durch ein Kapillarrohr wurde Sauerstoff eingelassen; als die Gefäßwände sich dermaßen erwärmten, daß der Druck des gesättigten Phosphordampfes den Restdruck übertraf,

setzte Volumenreaktion, die Oxydation des Phosphordampfes ein. Der Elektrometerfaden wurde von der Erde abgetrennt und der Glühstrom eingeschaltet (in einigen Versuchen wurde zuerst der Glühstrom eingeschaltet und dann das Elektrometer von der Erde abgetrennt).

Ergebnisse. Der Sauerstoffdruck war $2 \cdot 10^{-2}$ mm, das die Elektronen beschleunigende Feld 2 Volt, das Potentialgefälle längs dem Glühdraht + 0,6 Volt, das Gegenfeld zwischen Netz II und Auffangplatte, welches

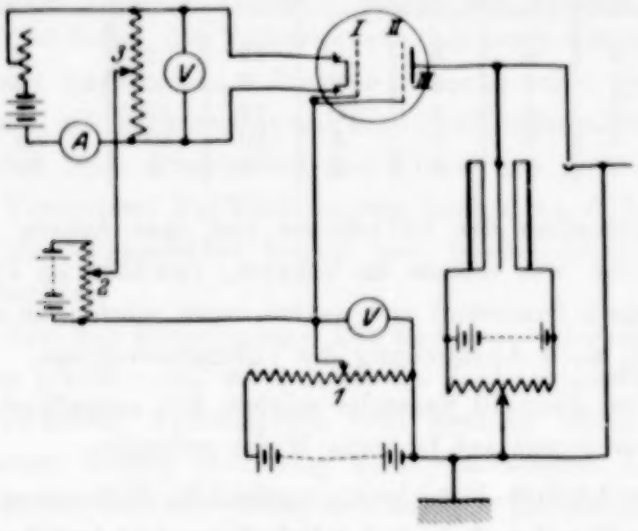


Fig. 6.

ausreichte, um den Elektronenstrom im Vakuum aufzuhalten, 4,5 Volt Während des Versuchs war das Gegenfeld gleich 6 Volt. Die Empfindlichkeit des Elektrometers betrug 400 Skalenteile pro Volt. Der ganze Emissionsstrom war ungefähr 10^{-6} Amp. Beim Einschalten des Glühstroms während der Reaktion registriert das Elektrometer den ganzen Ausschlag

Zeit in sec	1	2	3	4	Anmerkung
Nr. 0	0	0	0	0	Im Vakuum.
1	5	10	15	20	In der reagierenden Mischung. Leuchten vorhanden.
2	0	0	0	0	Kontrollversuch in derselben Mischung, aber nach Auslöschen des Leuchtens.
3	4	8	12	12	In der reagierenden Mischung. Leuchten vorhanden.
4	0	0	0	0	Kontrollversuch nach Auspumpen.
5	3	6	8	10	In der reagierenden Mischung. Leuchten vorhanden.
6	0	0	0	0	Kontrollversuch in derselben Mischung nach Auslöschen des Leuchtens.

Es wurde eine große Anzahl solcher Versuche ausgeführt. Danach wurde eine Reihe von Versuchen mit verschiedenen Gegenpotentialen ausgeführt. Nach jedem Versuch wurde, wie vorher, ein Kontrollversuch ohne Leuchten vollführt.

Die Resultate sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

Zeit in sec	1	2	3	4	5	Gegenfeld
Nr. 1	4	8	12	12	12	5
2	3	4	6	6	6	7
3	4	7	10	12	13	8
4	3	6	8	10	10	9
5	3	5	6	6	6	10

Das Einschalten des Glühstroms rief also keinen Elektrometerausschlag hervor wie erstens im Vakuum, zweitens im Phosphordampf, drittens im reinen Sauerstoff und endlich auch viertens in einer Mischung von P_4 und O_2 nach Auslöschung des Volumenleuchtens.

Es wurden über 60 Versuche solcher Art ausgeführt. Die Grenzgeschwindigkeit wurde auf folgende Weise gefunden.

Bei einem 2,5 Volt-Beschleunigungsfeld für Elektronen zwischen dem Draht und dem Netz I und einem 5,5 Volt-Gegenfeld, welches den Strom im Vakuum vernichtet, wurden folgende Resultate gefunden:

Gegenfeld	Zeit in Sekunden			
	1	2	3	4
7	4	7	10	11
16	4	6	8	
19,5	0	0	0	0
16,5	3	4	6	
18,5	0	0	0	0
7	2	4	6	
18	0	0	0	0

Daraus ist ersichtlich, daß die maximale Zusatzgeschwindigkeit, welche ein Elektron außer der vom gegebenen beschleunigenden Feld stammenden Geschwindigkeit erhält, zwischen $17 - 5{,}5 = 11{,}5$ und $18 - 5{,}5 = 12{,}5$ Volt liegt.

In allen diesen Versuchen hörte die Bewegung des Elektrometerfadens genau im Moment des Auslöschens des Leuchtens auf.

Wir können nicht umhin, zu bemerken, daß bei einem Sauerstoffdruck $\sim 4 \cdot 10^{-2}$ mm der beschriebene Effekt trotz eines intensiven

Volumenleuchtens nicht beobachtet wurde. Öffnete man jedoch während der Reaktion und bei glühender Kathode den Hahn zur Pumpe und beobachtete dabei den Elektrometerfaden, so bemerkte man in einem gewissen Moment eine Verschiebung des Fadens um 2 bis 6 Skalenteile. Schloß man in diesem Moment den Hahn, welcher das Mc Læod-Manometer mit dem Gefäß verbindet, und maß dann den Druck, so war er $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ mm. Dieser Druck fällt mit dem zusammen, bei welchem in diesem Gefäß günstige Resultate erhalten wurden. Wurde der Abstand zwischen den Netzen 4,5 cm, so fielen die Versuche nur bei noch kleineren Drucken, $\sim 0{,}6 \cdot 10^{-2}$ mm, günstig aus. Weitere Versuche haben gezeigt, daß ein 30 Gauß starkes, zur Elektronengeschwindigkeit senkrechtes Magnetfeld dazu führte, daß beim Einschalten des Glühstroms (wie in den obenbeschriebenen Versuchen) das Elektrometer keinen Ausschlag gab. Nach Ausschaltung des Magnetfeldes konnte man wieder einen Elektrometerausschlag beobachten.

Diskussion der Ergebnisse. Die Maximalgeschwindigkeit, welche den Elektronen erteilt wird, wird durch das Feld bestimmt, welches man im Vakuum zwischen Auffangplatte und Netz II bilden muß, damit das Elektrometer keinen Ausschlag gibt. In unserm Falle war dies Feld gleich 4 bis 5,5 Volt und setzte sich aus dem 2,0 bis 2,5 Volt starken Beschleunigungsfeld zwischen Kathode und Netz I, dem Potentialgefälle längs dem Draht 0,6 bis 0,8 Volt, der Kontaktpotentialdifferenz und der Wärmeverwaschung der Geschwindigkeiten zusammen. Außer diesem Gegenfeld, welches allein genügte, um alle unsere Elektronen aufzuhalten, wurde noch ein überschüssiges Gegenfeld von 1 bis 11,5 Volt angelegt. Und dennoch gelangte zu dem Elektrometer während des Versuches eine negative Ladung. Es lag nahe, zu glauben, daß während der im Gefäß verlaufenden Reaktion infolge der Oxydation der Metallteile Kontaktpotentiale auftreten, welche das Verhältnis zwischen beschleunigendem und Gegenfeld völlig verzerren und zu einer Bildung von negativen Strömen führen. Diese Deutung wurde aber durch Kontrollversuche verneint, wie es aus den Tabellen ersichtlich ist. Im Vakuum und in der Mischung bei einem Druck kleiner als der Restdruck wurde dieser Effekt vor und nach den Versuchen, bei denselben und bei kleineren Gegenfeldern nicht beobachtet. Man kann auch nicht glauben, es bilde sich beim Auspumpen ein schnell verflüchtigendes Plasma, denn die Einschaltung des Glühstroms unmittelbar nach dem Auslöschen des räumlichen Volumenleuchtens und in einem nicht ausgepumpten Gefäß ruft keinen Ausschlag hervor.

Man könnte denken, daß die von uns beobachteten schnellen Elektronen daher stammen, daß die vom Glühdraht emittierten Elektronen einer Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung unterliegen. Diese Voraussetzung wird aber auch vernichtet: erstens durch die Tatsache, daß bei einer Veränderung des Überschußgegenfeldes von 1 bis 11 Volt die Größenordnung der auf dem Elektrometer ankommenden negativen Ladung sich nicht ändert; und zweitens durch eine Rechnung, welche zeigt, daß dieser Effekt unmöglich ist. Man kann nicht voraussetzen, daß das Elektrometer negative Ionen treffen, welche sich, wie es im Anfang dieser Arbeit nachgewiesen war, bei der Oxydation des Phosphordampfes bilden. Denn setzt man sogar voraus, daß sie während der Reaktion die riesigen Geschwindigkeiten erhalten, welche dazu genügen, um ein Feld von 11,5 Volt zu überwinden (was einer Durchschnittsgeschwindigkeit von Gasmolekülen bei einer Temperatur von 150000° entspricht), so müßten diese Ionen ihre Ladung auf das Elektrometer auch ohne Glühstrom bringen, auch in Anwesenheit des Magnetfeldes. Der Effekt wurde aber nur in Anwesenheit räumlichen Leuchtens und mit Glühstrom beobachtet. Die einzige Voraussetzung ist nun die, daß die Ladung von Elektronen herstammt, welche von dem Glühdraht emittiert werden, obgleich ihnen durch das Beschleunigungsfeld eine viel kleinere Geschwindigkeit erteilt wird, als zur Überwindung des Gegenfeldes nötig ist. Die ihnen noch fehlende Geschwindigkeit können die Elektronen nur im Raum zwischen den Netzen, wo die Oxydation des Phosphordampfes verläuft, erhalten.

Unserer Anschauung nach ist die einzig mögliche Deutung dieser Erscheinung die, daß es hier Stöße zweiter Art zwischen den vom Draht emittierten Elektronen und den während der chemischen Reaktion angeregten Molekülen gibt.

Zugunsten dieser Annahme spricht auch der Zusammenhang dieser Erscheinung mit dem Druck der reagierenden Mischung. Setzt man die durchschnittliche freie Weglänge des Moleküls O_2 bei Atmosphärendruck von der Ordnung von $5 \cdot 10^{-5}$ mm an, so bekommt man für den Druck, bei welchem der Versuch verlief ($2 \cdot 10^{-2}$ mm), 2 mm.

Bekanntlich ist die freie Weglänge des Elektrons um $\sqrt{2}$ mal größer, also in unserm Falle ungefähr 11 mm. Man sieht, daß beim Abstand von 2 cm zwischen den Netzen die vom Draht emittierten Elektronen zum ersten Male zwischen den Netzen zusammenstoßen und in großer Anzahl die Auffangplatte ohne zweiten Zusammenstoß erreichen. Eine Vergrößerung des Druckes bis auf $4 \cdot 10^{-2}$ mm vernichtete den beobachteten

Effekt fast völlig (siehe oben). Das kann durch weitere Zusammenstöße von Elektronen, bei welchen sie sich leichter an ein Molekül O_2 anlagern können, erklärt werden.

Bei Vergrößerung des Abstandes zwischen den Netzen (4,5 cm) wird der Effekt am besten bei $0{,}6 \cdot 10^{-2}$ mm Druck beobachtet, was wiederum in genügend guter Übereinstimmung mit den obenerwähnten Betrachtungen ist.

Es wurde schon bemerkt, daß ein 30 Gauß starkes Magnetfeld den Effekt vernichtete. Dies kann man dadurch erklären, daß die Elektronen, sogar wenn sie große Geschwindigkeiten erhalten haben, doch alle längs genügend kleiner Kreisbahnen abgelenkt werden und das Elektrometer nicht erreichen, wenn sie einen Stoß zweiter Art in einem Abstand von der Auffangplatte erhalten, der größer als der Radius der Elektronenbahn ist.

Der Radius der Bahn wird durch folgende Gleichung bestimmt:

$$r = \frac{\sqrt{V}}{H} \cdot \sqrt{\frac{2m}{e}},$$

wo e die Ladung des Elektrons, m seine Masse, V die Potentialdifferenz und H das Magnetfeld ist.

In unserm Falle ist die Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons $5 + 11{,}5$ Volt, die es beim Stoß zweiter Art erhalten hat. Folglich ist

$$r = \frac{\sqrt{17}}{30} \sqrt{\frac{2 \cdot 10^8}{1{,}77 \cdot 10^7}} \sim 0{,}5\,\text{cm}.$$

Wie schon erwähnt, fällt aber die größte Zahl der Zusammenstöße und also auch der Stöße zweiter Art auf die Mitte des Abstandes zwischen den Netzen, d. h. auf den Abstand 1 cm von der Auffangplatte. Dieser Versuch weist auch darauf hin, daß die schnellen Elektronen sich im Raume zwischen den Netzen bilden. Außerdem bestätigt dieser Versuch noch einmal, daß wir es hier nicht mit Ionen zu tun haben, denn bei solch einem schwachen Magnetfeld würden sich Ionen von solcher Energie auf Zehner von Zentimetern großen Bahnen bewegen, und darum würde das Magnetfeld keine merkliche Änderung des Effektes hervorrufen.

Was für große Energieniveaus kann man bei der Oxydation des Phosphors erwarten?

Harms* meint daß die Ionisation und die Ozonisation, welche die Phosphoroxydation begleiten, durch ultraviolette Strahlung, welche im Spektrum des Phosphorleuchtens enthalten ist, hervorgerufen werden.

Aber noch vor ihm, im Jahre 1890 haben Elster und Geitel zum Nachweis von kurzwelliger Strahlung das Chemilumineszenzlicht durch eine Gipsplatte durchgelassen, wobei sie aber keine elektrischen Erscheinungen entdecken konnten. Diese Methode wurde auch von Meyer und Muller** benutzt, aber ohne jeden Erfolg. Guggenheimer ließ das Chemilumineszenzlicht auf eine in schwarzes Papier eingewickelte photographisch Platte einwirken. Aber sogar nach einer vieltägigen Exposition bekam er keine Resultate. Im Jahre 1912 konnten endlich Centnerschwer und Petricaln, indem sie das Emissionsspektrum des oxydierenden Phosphors mit einem Quarzspektrographen photographierten, feststellen, daß dies Spektrum sich ins ultraviolette Gebiet bis 2380 Å erstreckt. Doch war die Aufnahme sogar nach 100stündiger Exposition sehr schwach. Blanc*** hat jedoch gefunden, daß die hinter einem Blättchen aus dünner Metallfolie (0,4 μ Al oder 0,8 μ) befindliche Luft ionisiert ist, obgleich zwischen dem Blättchen und dem Phosphor ein elektrisches Feld gebildet ist. Dies könnte ein Hinweis auf die Anwesenheit von sehr kurzwelliger Strahlung sein, denn eine Diffusion der Ionen durch die Folie ist kaum möglich. Im Jahre 1924 wiederholte Petrikaln seine alten Versuche mit einem schwächer auflösenden Spektrographen und erhielt schon recht scharfe Aufnahmen, welche erlaubten nachzuweisen, daß dies Spektrum mit dem Bogenspektrum des Phosphorpentoxyds zusammenfällt. Dabei ergab sich, daß von 2350 Å an keine merkliche Banden- oder Linienstrahlung beobachtet wurde. Hieraus schließt Petrikaln, daß mit der Quarzoptik nichts mehr zu erreichen ist. Dabei war sichergestellt, daß die mit dem Quarzspektrographen untersuchte Strahlung wie an der Ionisation so auch an der Ozonbildung, welche gewöhnlich bei der Oxydation des Phosphors stattfindet, nicht teilnimmt. Thorge und Tutton****, Schenk, Mihr und Bantien† und Scharf†† haben reines Phosphortrioxyd oxydiert und ein typisches Leuchten und Ionisation erhalten.

---

* Jah b. d. Radioakt. **1**, 249, 1904.
** Verh. d. D. Phys. Ges. **6**, 331, 1904.
*** C. R. **158**, 1492, 1914.
**** Journ. Chem. Soc. **57**, 445, 1890; **59**, 189, 1901.
† Chem. Ber. **39**, 1506, 1906.
†† ZS. f. phys. Chem. **62**, 179, 1908.

Setzt man voraus, daß die Oxydation des Trioxyds als eine Quelle angeregter Moleküle dient, so kann man sich von der Größe der Anregungsenergie auf Grund thermodynamischer Betrachtungen mit Hilfe von thermochemischen Daten eine Vorstellung machen. Die bei Phosphorpentoxydbildung frei werdende Energie wird aus folgenden Gleichungen berechnet:

$$\begin{aligned} 2\,[P] + \tfrac{5}{2}\,[O_2] &= P_2O_5 + 369{,}5\,\text{kcal} \\ 2\,[P] + \tfrac{3}{2}\,[O_2] &= P_2O_3 + 74{,}4\,\text{kcal} \\ \hline P_2O_3 + O_2 \quad &= P_2O_5 + 295{,}1\,\text{kcal} \end{aligned}$$

Wird diese Energie in Form von Strahlung abgegeben, so muß man die Anwesenheit von Strahlung im ultra-Schumannschen Gebiet von der Ordnung 265 Å erwarten. Vielleicht werden die Resultate von Blanc durch diese Strahlung erklärt.

Man kann also auf Grund von Blancs Versuchen und bei der Annahme, daß angeregte Moleküle sich auf Kosten von Oxydation des Trioxyds bilden, erwarten, daß die Anregungsenergie von der Ordnung von 12,5 Volt ist.

Nimmt man für diese Reaktion das Schema Semenoffs an, so muß das angeregte Molekül eine Energie haben, die zur Dissoziation des Sauerstoffs ausreicht, das heißt, seine Energie ist jedenfalls größer als 6 Volt.

In dieser Arbeit haben wir aber Elektronen mit einer Überschußenergie von 12 Volt erhalten, was völlig mit den angeführten Betrachtungen übereinstimmt.

Berechnung der Wahrscheinlichkeit von Stößen zweiter Art. Eine grobe Abschätzung der Wahrscheinlichkeit von Stößen zweiter Art kann man folgendermaßen vornehmen: Während der Reaktion verminderte sich der Druck im Gefäß ungefähr um $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg in der Minute, das heißt, es wurden in 1 cm³ $n = 10^{13}$ Teilchen in der Sekunde gebildet.

Wir wollen vier mögliche Fälle untersuchen:

1. Infolge der Reaktion bilden sich Teilchen mit metastabilen Energieniveaus und die Lebensdauer eines angeregten Moleküls wird durch die Zeit bestimmt, während welcher dies Teilchen bis zur Gefäßwand gelangt. Unter den ungünstigsten Verhältnissen muß dies Teilchen einen 8 cm langen Weg (Durchmesser des Gefäßes) zurücklegen. Seine Lebensdauer wird dann nach der Formel $\tau = \frac{Z \cdot \lambda}{V}$ berechnet, wo Z die Zahl der Zusammenstöße, λ die mittlere freie Weglänge und V die Durchschnittsgeschwindigkeit des Moleküls ist.

Die Zahl der angeregten Moleküle ist $n_{ang} = n_{reag} \cdot \tau$. Die Berechnung der Zahl der Zusammenstöße, welche das Teilchen auf einem Wege l erleidet, kann man mit Hilfe von Smoluchowskis Formel $Z = \frac{3\pi}{4} \frac{l^2}{\lambda^2}$ durchzuführen.

Folglich ist die mittlere Lebensdauer des metastabilen Moleküls $\tau = \frac{3\pi}{4} \frac{l^2}{V\lambda^2}$. Setzen wir hier $l = 8\,\text{cm}$, $\lambda = 2 \cdot 10^{-1}\,\text{cm}$ und $V = 2 \cdot 10^4\,\text{cm/sec}$, so wird:

$$\tau = \frac{3 \cdot 3{,}14 \cdot 64}{4{,}2 \cdot 10^4 \cdot 2 \cdot 10^{-1}} = 8 \cdot 10^{-2}$$

und

$$n_{ang} = \frac{n_{reag}}{\text{sec}} \cdot \tau = 3{,}5 \cdot 10^{13} \cdot 8 \cdot 10^{-2} = 2{,}5 \cdot 10^{12}.$$

Ist i_0 der auf der Auffangplatte im Vakuum ohne Gegenfeld ankommende Strom, i_1 der vom Elektrometer während des Versuches angezeigte Strom, so ist i_1/i_0 die relative Anzahl der Elektronen, welche Stöße zweiter Art erlitten haben. Ist Z_e die mittlere Zahl der Zusammenstöße der Elektronen beim Durchgang des mit angeregten Atomen gefüllten Raumes, so drückt sich die Wahrscheinlichkeit der Stöße zweiter Art durch $S_2(\varepsilon_2) = \frac{i_1 \cdot b \cdot n_0 \cdot \sigma_0}{i_0 \cdot Z \cdot n_{ang} \cdot \sigma_{ang}}$ (in erster Annäherung) aus. Hier ist $\frac{n_{ang}}{n_0}$ die Konzentration der angeregten Moleküle und $\frac{\sigma_0}{\sigma_{ang}}$ das Verhältnis der Radien des normalen und des angeregten Moleküls; b ist die inverse Größe zum Winkel, unter welchem die Elektronen, welche Stöße zweiter Art erlitten haben, auf die Auffangplatte kommen.

Wir haben

$i_0 = 1{,}5 \cdot 10^{-7}\,\text{Amp.}$; $i_1 = 10^{-13}\,\text{Amp.}$, $n_0 = 5 \cdot 10^{14}$, $n_{ang} = 2{,}5 \cdot 10^{12}$, $\frac{\sigma_{ang}}{\sigma_0} = 3$, $b = 8$; $Z = \frac{3\pi}{4} \frac{l^2}{\lambda_e^2} = 8\lambda_e = 4\sqrt{2} \cdot \lambda = 1{,}3\,\text{cm}$, $l = 2$.

Daraus folgt

$$S_2(4) = \frac{10^{-3} \cdot 8 \cdot 5 \cdot 10^{14}}{1{,}5 \cdot 10^{-7} \cdot 8 \cdot 2{,}5 \cdot 10^{13} \cdot 9} = 1{,}6 \cdot 10^{-5}.$$

Das ist die untere Grenze von Stößen zweiter Art.

2. Setzen wir jetzt den anderen Grenzfall: Alle Moleküle befinden sich in unstabilem Zustand, ihre Lebensdauer ist von der Ordnung von $10^{-8}\,\text{sec}$. Dann ist $n_{ang} = 3{,}5 \cdot 10^{13} \cdot 10^{-8} = 3{,}5 \cdot 10^5$. Berechnen wir

die Wahrscheinlichkeit von Stößen zweiter Art unter dieser Annahme, so bekommen wir

$$S_2(4) = \frac{10^{-15} \cdot 8 \cdot 5 \cdot 10^{14}}{1{,}5 \cdot 10^{-7} \cdot 8 \cdot 3{,}5 \cdot 10^{5} \cdot 9} = 10^{2},$$

was offenbar falsch ist. Daraus schließen wir, daß eine große Anzahl der bei Phosphortrioxydoxydation angeregten Moleküle eine größere Lebensdauer hat, als wir angenomman haben (10^{-8}).

3. Setzen wir die Wahrscheinlichkeit der Stöße zweiter Art gleich Eins, so kann man die kleinste mittlere Lebensdauer des angeregten Moleküls berechnen. Sie ist gleich $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ sec.

4. Angeregte Moleküle können ihre Energie entweder durch Strahlung oder durch Zusammenstöße verlieren. Vollzieht sich der Verlust der Energie hauptsächlich durch Stöße, so ist die Lebensdauer jedenfalls größer als die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen, multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit eines Energieverlustes. Die Anregungsenergie kann entweder wieder in Anregungsenergie (Stoß zweiter Art im Sinne Francks) übergehen — dann ändert sich die Anzahl der angeregten Moleküle nicht —, oder in Dissoziationsenergie des Moleküls und in kinetische Energie. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Vorgangs ist unbekannt, aber man kann erwarten, daß sie nicht größer ist als die Wahrscheinlichkeit eines andern elementaren Vorgangs — der Resonanz — des Stoßes erster Art, d. h. von der Größenordnung 10^{-3}. Um die mittlere Lebensdauer τ des angeregten Moleküls zu ermitteln, muß man die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen, 10^{-5} sec, mit 1000 multiplizieren. Wir bekommen dann $\tau = 10^{-2}$ sec.

Die Wahrscheinlichkeit des Umsatzes der Anregungsenergie nur in kinetische Energie der Atome oder Moleküle ist winzig klein, denn die Wahrscheinlichkeit der Anregung durch Stoß schneller Atome ist sehr gering. Die Anzahl der Elektronen ist jedoch viel zu klein, als daß es nötig wäre, ihre Einwirkung bei der Berechnung der Lebensdauer in Betracht zu ziehen. Setzt man also voraus, daß die Anregungsenergie beim Stoß abgenommen wird, so bekommt man für S_2 eine Größe von der Ordnung von 10^{-4}.

Geht die Anregungsenergie zum größten Teil durch Strahlung verloren, so kann man die kleinste Lebensdauer aus dem kleinsten Druck, bei welchem die Reaktion verläuft, berechnen. In großen Gefäßen geht die Reaktion bei 10^{-4} mm Sauerstoffdruck vor sich, was einer Zeit zwischen zwei Zusammenstößen von der Ordnung von 10^{-3} sec entspricht. Nimmt man an, diese Zeit sei die mittlere Lebensdauer, so

bekommt man für S_2 eine Größe von der Ordnung 10^{-3}. Auf Grund dieser Versuchsergebnisse können wir den Schluß ziehen, daß die Wahrscheinlichkeit der Stöße zweiter Art S_2 größer als 10^{-5} ist.

Aus der Besprechung des möglichen Mechanismus des Verlustes der Anregungsenergie hat sich herausgestellt, daß der wahrscheinlichste Wert dieser Wahrscheinlichkeit von der Ordnung 10^{-3} bis 10^{-4} ist, was der Größenordnung nach mit der Wahrscheinlichkeit von Stößen erster Art in Quecksilber und Helium zusammenfällt.

In unserm Laboratorium sind weitere Arbeiten zur Erforschung der Stöße zweiter Art im Gange.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Abwesenheit von Ionen bei Oxydation des Phosphordampfes im trockenen Sauerstoff und ihre Anwesenheit bei Spuren von Wasserdampf nachgewiesen.

2. Es wird die Anwesenheit von Stößen zweiter Art zwischen Elektronen und angeregten Molekülen nachgewiesen.

3. Es wird die Größenordnung der Wahrscheinlichkeit von Stößen zweiter Art bestimmt. Der kleinste Wert ergibt sich von der Ordnung von 10^{-5} und der wahrscheinlichste Wert von der Ordnung von 10^{-4}

Leningrad, Staatliches Physikalisch-Technisches Laboratorium.

Über den Zusammenstoß zwischen freien und gebundenen α-Teilchen.

Von **J. Kudar** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. August 1929.)

Nach der Wellenmechanik scheint es möglich zu sein, daß beim Bombardieren radioaktiver Atomkerne durch α-Strahlen zwischen den freien und den zu den Kernen gebundenen α-Teilchen Zusammenstöße auftreten, wobei die anprallenden freien α-Teilchen in das Kerninnere gar nicht eindringen. Die Wahrscheinlichkeit solcher Zusammenstöße wird berechnet.

Das absolute Quadrat der Schrödingerschen Wellenfunktion bestimmt im allgemeinen die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein des Teilchens an einem beliebigen Ort. Bei periodischen Vorgängen ist $|\psi|^2$ von der Zeit unabhängig, und die Wellenfunktion selbst stellt stehende Schwingungen dar.

Bei der quantenmechanischen Untersuchung aperiodischer Vorgänge ist es natürlich von vornherein zu fordern, daß diese wahrscheinlichkeitstheoretische Bedeutung der Wellenfunktion ohne Beeinträchtigung aufrechterhalten bleibt. Für einen aperiodischen Vorgang ist es charakteristisch, daß man dabei eine Strömung von Materie experimentell feststellen kann (z. B. Ionisierung, radioaktiver Zerfall), d. h. an einem Ort nimmt die Anzahl der Teilchen ab, an einem anderen Ort nimmt sie zu; dies bedeutet wellenmechanisch, daß $|\psi|^2$ bei festgelegten räumlichen Koordinaten von der Zeit abhängen soll.

Von den radioaktiven Kernen werden Teilchen emittiert. Ein mit konstanter Geschwindigkeit fliegendes Teilchen wird durch eine monochromatische Welle repräsentiert, und zwar durch eine ebene Welle

$$\psi = e^{\frac{2\pi i}{h}(Et - \sqrt{2mE}x)} \qquad (1)$$

(E = Energie),

wenn die Richtung des Impulses scharf definiert ist. So ist aber $|\psi|^2 = 1$, d. h. der Ort ist ganz unbestimmt, da $|\psi|^2$ überall denselben Wert hat. Mit anderen Worten: (1) ist nicht der Wellenvorgang, bei dem eine endliche Anzahl von Teilchen in der positiven x-Richtung vorbeifliegt (dabei sollte es nämlich zum Vorschein kommen, daß $|\psi|^2$ in der negativen x-Richtung abnimmt). Vielmehr stellt (1) die stationäre Strömung der Materie in der positiven x-Richtung dar. Bei der radioaktiven Emission besteht wohl Kugelsymmetrie, d. h. der Impuls des wegfliegenden Teilchens

ist nur bis auf die Größe gegeben, aber alle Richtungen sind gleichberechtigt. Im Falle der weglaufenden Kugelwelle

$$\psi = \frac{1}{r} e^{\frac{2\pi i}{h}(Et - \sqrt{2mE}\cdot r)} \tag{2}$$

ist nun die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Teilchen sich in dem Volumenelement dv befindet:

$$|\psi|^2 dv = \frac{dv}{r^2},$$

also die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein zwischen zwei Kugelflächen mit den Halbmessern r und $r + dr$:

$$4\pi r^2 |\psi|^2 dr = 4\pi dr.$$

(2) entspricht also einer stationären kugelsymmetrischen Strömung aus dem Nullpunkt nach allen Richtungen. In der quantenmechanischen Theorie des radioaktiven Zerfalls soll $|\psi|^2$ die Tatsache ausdrücken, daß die Menge der Materie in der Zeit exponentiell abnimmt und emittierte Teilchen mit konstanter Geschwindigkeit ins Unendliche wegfliegen. Dies wird erreicht, wenn E in (2) komplex ist*. Dann haben wir für große Entfernungen vom Kern

$$\psi = \frac{1}{r} e^{\left(-\frac{\lambda}{2} + \frac{2\pi i E}{h}\right)t - \frac{2\pi i\sqrt{2m}}{h}\sqrt{E + \frac{ih\lambda}{4\pi}}\cdot r} \tag{3}$$

(E = Energie, λ Zerfallskonstante),

woraus wegen $h\lambda \ll E$ folgt

$$|\psi|^2 = \frac{1}{r^2} e^{\left(\frac{r}{v} - t\right)\lambda}, \tag{4}$$

wobei $v = \sqrt{\frac{2E}{m}}$ die Geschwindigkeit des wegfliegenden Teilchens bedeutet.

Zwischen $|\psi|^2$ und der wellenmechanischen Stromdichte $\mathfrak{s}$ besteht der Zusammenhang**

$$\operatorname{div}\mathfrak{s} = \lambda |\psi|^2. \tag{5}$$

Bei einer Kugelwelle ist der Flächenstrom

$$S = 4\pi r^2 |\mathfrak{s}|,$$

---

* G. Gamow, ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928; J. Kudar, ebenda **53**, 134, 1929; **54**, 297, 1929; Chr. Møller, ebenda **55**, 451, 1929.

** J. Kudar, ebenda **53**, 63, 1929.

und für diese gilt außerhalb des Kernes nach (4) und (5)

$$\frac{1}{4\pi}\frac{dS}{dr} = \lambda e^{\left(\frac{r}{v}-t\right)\lambda}.$$

Die Stromdichte $\mathfrak{s}$ bestimmt die wahrscheinliche Intensität des Materiestromes durch ein Volumenelement. Der Flächenstrom S ist also die wahrscheinliche Intensität der Materieströmung durch eine Kugelfläche. S hängt in unserem Falle von r und t ab. Nun fragen wir: Unter welcher Bedingung finden wir denselben Wert für den Flächenstrom? Diese Bedingung ergibt sich aus

$$S(r,t) = \text{Const.} \tag{6}$$

Z. B. außerhalb des Kernes ist (6) erfüllt, wenn $\frac{r}{v} - t = \text{const}$ ist; diese Beziehung stellt die Bewegung des wegfliegenden Teilchens dar. Dabei sollen wir aber gar nicht an eine Korpuskularvorstellung denken. Es genügt vollkommen, unter „Bewegung" folgendes zu verstehen: Wenn zur Zeit t_0 im Abstand r_0 das wegfliegende Teilchen sich auf irgendeine Weise bemerkbar gemacht hat, so wäre es möglich gewesen, zu einer anderen Zeit t dieselbe Erscheinung im Abstand $r = r_0 + v(t - t_0)$, aber in unbestimmter Richtung [aus (6) ergibt sich nur der Abstand, dabei sind alle Richtungen gleich wahrscheinlich] hervorzurufen. In diesem Sinne wird eine „Bewegung" durch (6) auch im „Gebiet der negativen kinetischen Energie", d. h. in der Potentialschwelle dargestellt.

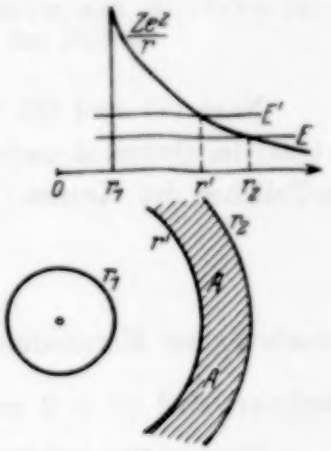


Fig. 1.

Denken wir an folgendes Experiment: Ein radioaktiver Kern wird mit α-Teilchen bombardiert, deren Energie E' größer ist als die Energie E des dem Kern zugehörigen α-Teilchens*. Die Welle des mit der Energie E' ankommenden fremden α-Teilchens wird bei r' nur teilweise durchgelassen, größtenteils reflektiert. Aber schon zwischen r_2 und r' muß die ankommende ebene Welle mit der Kugelwelle des durch die Potentialschwelle „herausfließenden" α-Teilchens interferieren.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß im Gebiet A auf diese Weise ein Zusammenstoß zwischen dem fremden (E') und dem eigenen (E) α-Teilchen zustande kommt, läßt sich folgendermaßen berechnen:

* Dieses α-Teilchen wird beim Zerfall emittiert; E ist also die reelle Komponente eines Eigenwertes.

Die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein des gebundenen α-Teilchens mit der Energie E in der Kugelschale zwischen r_1 und r_2 (also in der Potentialschwelle) ist durch das entsprechende Volumenintegral gegeben:

$$J = 4\pi \int_{r_1}^{r_2} r^2 |\psi|^2 \, dr; \tag{7}$$

die entsprechende Größe für das Gebiet A (die Kugelschale zwischen r' und r_2) ist

$$J' = 4\pi \int_{r'}^{r_2} r^2 |\psi|^2 \, dr. \tag{8}$$

Das Gebiet $r > r_2$ (d. h. Zusammenstoß mit emittierten α-Teilchen) interessiert uns nicht. Für das Gebiet des Kerninneren ($r < r_1$) kennen wir den Wellenvorgang nicht*.

Setzen wir deshalb

$$\int_{r \leq r_1} |\psi|^2 \, dv = a.$$

Nach (7) und (8) wird also die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes im Gebiet A zwischen dem anprallenden freien α-Teilchen und dem α-Teilchen des Kernes

$$W = \frac{J'}{J + a}, \tag{9}$$

worin r_1 der Kernradius ist, r' und r_2 durch $E' = \frac{Ze^2}{r'}$ und $E = \frac{Ze^2}{r_2}$ definiert sind ($Z + 2 =$ Ordnungszahl des radioaktiven Kerns).

Für eine rechteckige Potentialschwelle ($U =$ Höhe, $r_2 - r_1 =$ Breite) ergibt die Rechnung

$$\frac{J'}{J} = \frac{\mathfrak{Sin}\,[2\sqrt{k(U-E)} \cdot (r_2 - r')]}{\mathfrak{Sin}\,[2\sqrt{k(U-E)} \cdot (r_2 - r_1)]}, \tag{10}$$

wobei $k = \frac{8\pi^2 m}{h^2}$ und E die Energie des gebundenen α-Teilchens bedeuten.

In Wirklichkeit ist aber die Höhe des Potentialberges nicht konstant, sondern

$$U = \frac{Ze^2}{r}.$$

* Die sonst bei der ersten Orientierung zulässige Annahme, daß das Potential für $r < r_1$ verschwindet, wäre hier eine zu grobe Schematisierung.

Dementsprechend ist (10) durch

$$\frac{J'}{J} = \frac{\mathfrak{Sin}\left[\int_{r'}^{r_2} 2\sqrt{k(U-E)}\,dr\right]}{\mathfrak{Sin}\left[\int_{r_1}^{r_2} 2\sqrt{k(U-E)}\,dr\right]}$$

zu ersetzen*.

Die Überlegung, die die Möglichkeit solcher Zusammenstöße vermuten ließ, ist jedenfalls von den verschiedenen Auffassungen der Quantenmechanik im wesentlichen unabhängig, sie beruht lediglich darauf, daß der Wellenfunktion auch bei aperiodischen Vorgängen wenigstens eine statistische Bedeutung zukommt.

---

* Eine Analogie: Bei rechteckiger Potentialschwelle enthält die Formel der Zerfallskonstante den Faktor $\exp[-2\sqrt{k(U-E)}(r_2-r_1)]$. Th. Sexl (ZS. f. Phys. **56**, 62, 1929) hat die Zerfallskonstante bei Annahme der Coulombschen Schwelle berechnet; seine Formel (sowie die von Gamow und Houtermans angegebene Formel, ZS. f. Phys. **52**, 496, 1928) enthält den Faktor

$$\exp\left[-\int_{r_1}^{r_2} 2\sqrt{k(U-E)}\,dr\right].$$

Messungen in dem Gebiete der ultrahertzschen und der Wärmewellen.

Von **A. Glagolewa-Arkadiewa** in Moskau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1929.)

Messungen mit den ultrahertzschen Wellen des Massenstrahlers haben eine selektive Absorption eines Thermoelements bei $\lambda = 340\,\mu$ gezeigt. Mit diesem Thermoelement wurden mittels der Boltzmannschen Interferenzspiegel die äußersten langen Wärmewellen der Quarzquecksilberlampe gemessen. Die Interferenzkurven erwiesen sich der Kurve von Rubens und v. Baeyer sehr ähnlich.

1. Einleitung. Die Messungen mit den ultrahertzschen Wellen wurden von mir mit verschiedenen Typen von Thermoelementen ausgeführt. Wie sich bei der Untersuchung* ergab, zeigen die Thermoelemente im Gebiet sehr kurzer elektromagnetischer Wellen eine selektive Absorption. Es war von Interesse, das Verhältnis dieser Thermoelemente zur Strahlung der Quarzquecksilberlampe aufzuklären; sie strahlt nach Rubens die Wärmewellen von 343 und 218 μ oder 324 und 210 μ** aus. Messungen von langen Wärmewellen einer Quarzquecksilberlampe wurden zuerst von Rubens und v. Baeyer und später von Laski*** und Nichols und Tear**** ausgeführt. Als Wellenempfänger dienten ein Mikroradiometer mit einem Thermoelement (Rubens, Laski) und ein resonierendes Radiometer (Nichols und Tear). Eins von den Thermoelementen, welche ich benutzte, T_2, resonierte auf die Welle von 340 μ des Massenstrahlers gut. Das brachte uns auf den Gedanken, daß es auch auf die Strahlung der Quarzquecksilberlampe resonieren müsse.

2. Anordnung und Apparate. Für meine Versuche benutzte ich die Methode der Rubensschen Quarzlinsenanordnung. Zu diesem

---

* ZS. f. Phys. **24**, 153, 1924 und **55**, 234, 1929.

** H. Rubens und O. v. Baeyer, Sitzungsber. d. Königl. Preuß. Ak. d. Wiss. 1911, S. 666; H. Rubens, ebenda 1921, S. 8.

*** Gerda Laski, ZS. f. Phys. **10**, 353, 1922.

**** E. F. Nichols und J. D. Tear, Astrophys. Journ. **61**, 17, 1925.

Zweck wurden zwei Quarzlinsen benutzt, L_1 (Fig. 1) mit einer Brennweite von 13 cm und dem Durchmesser 7,1 cm und L_2 mit der Brennweite 10 cm und dem Durchmesser 4 cm; leider stand mir keine zweite Quarzlinse von größerem Durchmesser zur Verfügung. Der Brechungskoeffizient der Quarzlinse war für die Wärmewellen gleich 2,14 angenommen. Die Quarzquecksilberlampe alten Typs von der Firma W. C. Heraeus wurde von einem Strom von 4,25 Amp. bei 110 Volt Klemmspannung gespeist. Das Spiegelinterferometer $J_1 J_2$ von Boltzmann ist in der vorherigen Arbeit beschrieben worden; die Skalenteile

Fig. 1.

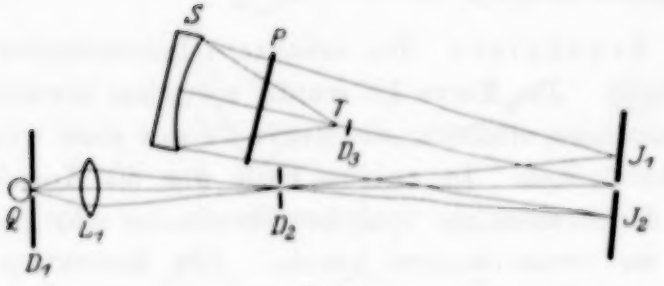


Fig. 2.

waren gleich 0,66 mm, der Schraubenkopf war in Intervalle von 6,6 μ geteilt. Die Empfindlichkeit des Panzergalvanometers nach Du Bois-Rubens entsprach einer Periode von 9,7 Sekunden. Das Interferometer befand sich in den parallelen Strahlen, wie es in der Fig. 1 dargestellt ist. Um das Thermoelement vor den kurzen Wärmewellen, welche neben der optischen Hauptachse verliefen, zu schützen, war es mit einer Schicht Papier bedeckt und mit Watte umhüllt. Unter diesen Verhältnissen waren die Ausschläge des Galvanometers klein, ungefähr 1 bis 1,5 mm. Ungeachtet dessen wurden die Messungen ausgeführt. Die Interferenzkurve III stellt das Ergebnis dieser Messungen dar.

Um die Strahlungsenergie, welche auf das Thermoelement fällt, zu verstärken, wurde die kleine Quarzlinse L_2 durch einen Hohlspiegel S

von 15 cm Durchmesser und 25 cm Brennweite ersetzt. Das Interferometer wurde in schwach divergierende Strahlen gestellt, entsprechend dem Schema, das ich in meiner vorherigen Arbeit benutzte, das damals aber nicht vollständig beschrieben worden war. Q ist die Quarzquecksilberlampe (Fig. 2), D_1 ein Diaphragma neben ihr, L_1 die Quarzlinse, D_2 ein Diaphragma im Brennpunkt der langen Wärmewellen $J_1 J_2$ die Spiegel des Interferometers und P ein beweglicher Schirm vor dem Thermoelement T. Die Entfernungen $D_1 L_1$ und $L_1 S$ waren so gewählt, daß der Brennpunkt der Wärmestrahlen im Spiegel nicht weit von dem Brennpunkt der Lichtstrahlen entfernt lag, und die Abbildungen der Öffnung des Diaphragmas D_1 wie von den Wärmestrahlen, so auch von den Lichtstrahlen fast gleich waren. Diese Anordnung wurde gewählt, um das Thermoelement sicherer und genauer in den Brennpunkt zu bringen; D_3 ist ein kleiner Schirm, der dem Zentralbündel der Strahlen den Weg zum Thermoelement versperrt und der erst nach der Einstellung des Thermoelements in den Brennpunkt an seine Stelle gebracht wird. Auf diese Weise gelang es, die Ausschläge des Galvanometers bis auf 5 bis 6 mm zu steigern.

3. Die Ergebnisse. Die erhaltenen Interferenzkurven sind in Fig. 3 dargestellt. Die Kurve III wurde, wie schon erwähnt, mit Hilfe von zwei Quarzlinsen erhalten; die Kurve IV mit einer Quarzlinse und einem Metallhohlspiegel. Im zweiten Falle war die Korrektion wegen der Neigung der Strahlen zur optischen Hauptachse sehr gering (0,1 %), so daß man sie vernachlässigen konnte. Die Korrektion wegen des Neigungswinkels der Spiegel des Interferometers gegen die Richtung der optischen Hauptachse in beiden Fällen war ebenfalls gering (2,6 %). Die beiden erhaltenen Kurven III und IV sind einander und auch der Kurve V von Rubens und v. Baeyer sehr ähnlich. Die Kurve VI ist diejenige von Nichols und Tear. Es ist nicht schwer, die große Ähnlichkeit aller dieser vier von verschiedenen Forschern erhaltenen Kurven zu erkennen. Etwas anders sehen die Kurve I und II aus; sie sind in der vorherigen Arbeit* mit demselben Thermoelement T_2, aber mit einer anderen Strahlungsquelle — dem Massenstrahler — erhalten worden. Bei den Kurven V und VI ist der Gangunterschied, bei allen anderen Kurven die Interferometerverschiebung eingetragen.

Die Kurven I und II zeigen, daß das Thermoelement die Wellen von 340 und 170 μ aus der weißen Strahlung des Massenstrahlers aus-

* ZS. f. Phys. **55**, 234, 1929.

gewählt hat; die freie Auswahl war aus der Strahlung der Quarzquecksilberlampe nicht möglich und infolgedessen mußten die Interferenzkurven I und II anders erscheinen. Die Welle 340 μ ist auf allen sechs Kurven deutlich erkennbar, die Welle 218 μ befindet sich dagegen nur auf den Kurven III, IV, V und VI. Das Vorkommen dieser Welle in den

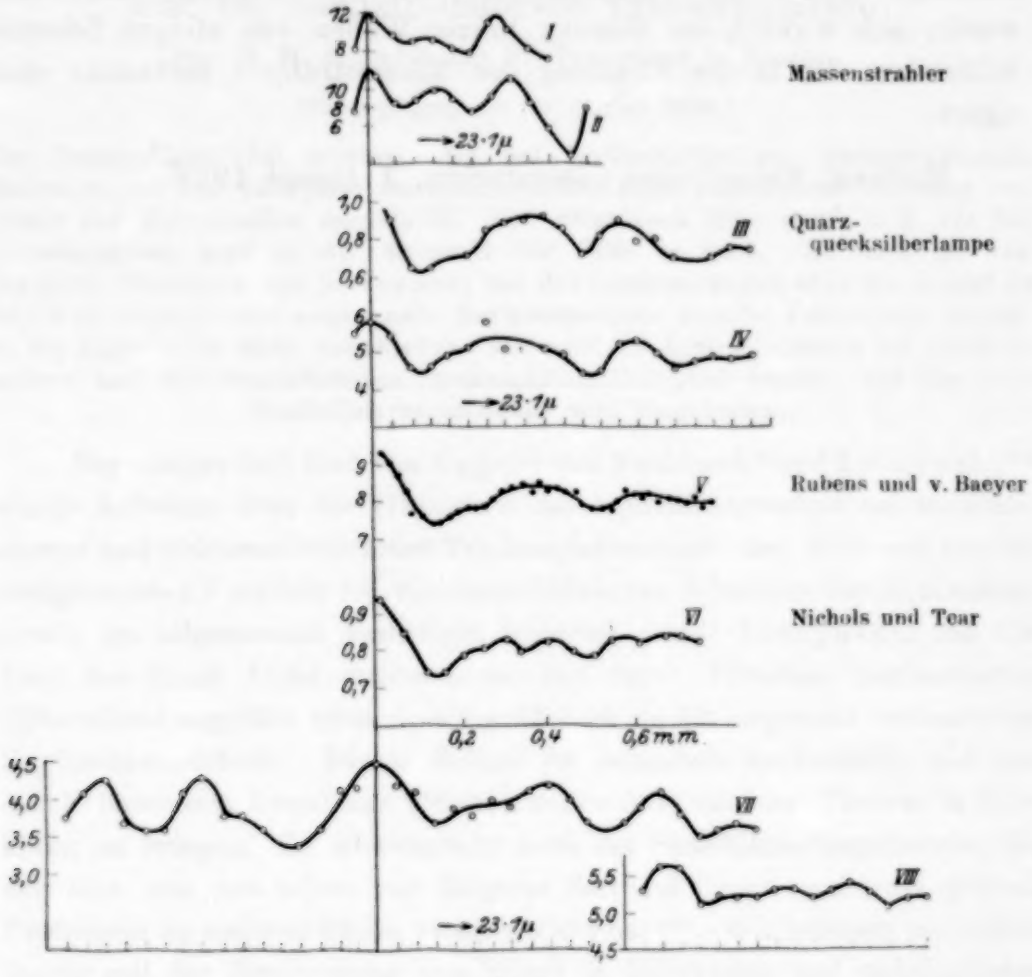


Fig. 3.

Kurven III und IV ist augenscheinlich darin begründet, daß die zweite Eigenwellenlänge des Thermoelements 170 μ beträgt. Vielleicht wird dadurch die Tatsache erklärt, daß es bei der Aufnahme von Interferenzkurven mit dem Thermoelement T_2 nicht nötig war, besondere Strahlenfilter, wie Quarzglas oder Kartonschichten, aufzustellen, die bei den Kurven V und VI benutzt wurden.

Das Spiegelinterferometer von Boltzmann erlaubte Messungen durch Verschiebung des beweglichen Spiegels auf beiden Seiten der-

jenigen Lage auszuführen, welche einem Gangunterschied Null entspricht. Als Ergebnis dieser Messungen wurde die Kurve VII (Fig. 3) erhalten; die am folgenden Tage gewonnene Kurve VIII stellt eine Fortsetzung der Kurve VII dar.

Die Versuche mit der Quarzquecksilberlampe zeigen, daß die Anordnung, die bei den Versuchen mit dem Massenstrahler angewandt wurde, sich wirklich zur Messung kurzer Wellen von einigen Zehnteln Millimetern, die in der Strahlung des Massenstrahlers vorhanden sind, eignet.

Moskau, Magnetisches Laboratorium, 2. August 1929.

(Aus dem wissenschaftl. Laboratorium der Fa. Otto Perutz G. m. b. H. München.)

Über die Gültigkeit des Einsteinschen Äquivalentgesetzes bei sensibilisierten und nichtsensibilisierten Trockenplatten.

Von **H. H. Schmidt** und **Fr. Pretschner** in München.

(Eingegangen am 26. August 1929.)

Die Untersuchung hat ergeben, daß bei bindemittelhaltigen photographischen Schichten mit den bisherigen Analysenmethoden keine einwandfreie Trennung von Silber und Halogensilber möglich ist. Die gefundenen Silberwerte, z. B. das Belichtungssilber, sind in der Mehrzahl der Fälle zu hoch. Da auch die von Eggert, Noddack und Leszynski bei den Untersuchungen über die Gültigkeit des Äquivalentgesetzes angewandte Analysenmethode dieselbe Fehlerquelle besitzt, so ist bisher noch nicht entschieden, wie weit das Äquivalentgesetz bei sensibilisierten und nichtsensibilisierten Trockenplatten Gültigkeit besitzt. Auf eine neue Sensibilisierungsmethode wird hingewiesen.

Vor einiger Zeit sind von Eggert und Noddack* und Leszynski** einige Arbeiten über die Gültigkeit des Äquivalentgesetzes bei sensibilisierten und nichtsensibilisierten Trockenplatten erschienen. Während nun die erstgenannten Forscher bei nichtsensibilisierten Schichten das Äquivalentgesetz im allgemeinen bestätigen konnten, findet Leszynski, daß die Zahl der durch Licht entstandenen und durch Titration bestimmbaren Silberatome ungefähr zwanzigmal größer ist als die insgesamt vorhandenen Erythrosinmolekeln. Dieser Befund ist besonders merkwürdig und nur durch besondere Annahmen (Stöße zweiter Art) mit der Theorie in Einklang zu bringen. Er widerspricht auch der Sensibilisierungstheorie, die der eine von uns schon vor längerer Zeit auf Grund spektroskopischer Prüfungen an anderer Stelle veröffentlicht hat***. Wir befassen uns schon länger mit der Bestimmung von Silber in belichteten und unbelichteten photographischen Schichten, und zwar vor und nach dem Fixieren. Unsere Untersuchungen haben sehr bald zu dem Resultat geführt, daß eine Bestimmung von metallischem Silber neben Halogensilber in photographischen Schichten mit den bisher üblichen analytischen Methoden in exakter Weise nicht durchgeführt werden kann. Die gefundenen Silbermengen sind meistens zu hoch. Zum besseren Verständnis des Folgenden und wegen der allge-

* J. Eggert und W. Noddack, ZS. f. Phys. **20**, 299, 1923; **31**, 922, 1925; Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1923, S. 113.

** W. Leszynski, ZS. f. wiss. Photogr. **24**, 261, 1926.

*** H. H. Schmidt, ebenda **24**, 223, 1929.

meinen Wichtigkeit ist es notwendig, die von den obengenannten Autoren angewandte Bestimmungsmethode des Belichtungssilbers kurz anzuführen. Die belichteten Platten wurden in einem ätzalkalischen Thiosulfatbad fixiert und die farblose Gallerte nach dem Entfernen vom Schichtträger bis zum Verschwinden der Thiosulfatreaktion ausgewaschen. „Die ausgewaschene gequollene Gelatine wurde nun in Glasschalen unter Zusatz von 5 ccm 10%iger reiner Natronlauge unter wiederholtem Wasserzusatz eingedampft. Die Gelatine wird dabei zerstört und das Silber flockt aus. Dieses Silber wurde abfiltriert, ausgewaschen und das Filter im Platintiegel eingeäschert, der Rückstand mit reiner Salpetersäure übergossen und zur Trockne gedampft. In dem erkalteten Tiegel wurden nun 3 Tropfen reine konzentrierte Salpetersäure, 30 ccm Wasser und 1 Tropfen gesättigte Ferriammonsulfatlösung gebracht." Die Titration erfolgte unter Beachtung bestimmter Vorsichtsmaßregeln mit 0,001 n Rhodanammoniumlösung. Die Genauigkeit der Methoden lag nach Angaben der Autoren bei 0,005 mg Silber. Von größter Wichtigkeit ist bei dieser Analyse naturgemäß der Fixierprozeß und insbesondere das Fixierbad. Die Autoren geben, auf Grund von Vorversuchen, dem ätzalkalischen Thiosulfatbad den Vorzug, weil es, was wir auf Grund eigener Versuche bestätigen können, die geringste Löslichkeit auch für hochdispers verteiltes Silber besitzt. Dieser Vorteil des ätzalkalischen Bades wird aber mehr als aufgehoben durch die zahlreichen Nebenreaktionen, die gerade beim Fixieren mit diesem Bad in unerfreulicher Weise sich einstellen. Eine solche, die Analyse vollkommen fälschende Reaktion besteht auf Grund unserer Versuche, die an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht worden sind*, darin, daß die Gallerte während des Fixierens aus dem Fixierbad nicht unbeträchtliche Mengen Halogensilber-Komplexlösung adsorbiert. Diese Komplexlösung wird auch durch sehr langes Waschen nicht aus der Gallerte entfernt, sondern sie zersetzt sich im Laufe des Waschprozesses langsam in Silbersulfid. Je nach der Waschdauer ist demnach in der farblosen Gallerte Halogensilber-Komplexlösung und Silbersulfid in wechselnden Mengen vorhanden. Wird der Waschprozeß sehr lange ausgedehnt, so hat sich die Komplexlösung quantitativ in Silbersulfid zersetzt. Die Menge der adsorbierten Komplexlösung und damit die Menge des in der Schicht zurückbleibenden Silbersulfids ist, wie in der oben erwähnten Arbeit** näher ausgeführt, weiterhin eine Funktion der Schichtdicke, also einer Größe, die fabrikatorisch nur sehr schwer konstant zu halten ist. Erwähnt muß

* H. H. Schmidt und Fr. Pretschner, ZS. f. wiss. Photogr. **26**, 375, 1928.
** F. Weigert und F. Lühr, ZS. f. Elektrochem. **34**, 605, 1928.

werden, daß kürzlich in einer Diskussion einer Arbeit von Weigert und Lühr* Eggert selbst darauf hingewiesen hat, daß photographische Gallerten aus Fixierbädern, je nach der Gelatinesorte und Konzentration des Bades, wechselnde Mengen Komplexlösung unauswaschbar adsorbieren. Eggert hat aber bisher unseres Wissens aus seinen Untersuchungen noch nicht die entsprechenden Folgerungen gezogen.

Die nicht unbeträchtlichen Mengen von adsorbierter Komplexlösung und von Silbersulfid wurden von den Autoren als Belichtungssilber mit bestimmt, da ihre Methode eine Trennung dieser beiden Komponenten vom Belichtungssilber nicht gestattet. Weiterhin hat die analytische Untersuchung photographischer Schichten, die von uns wohl zuerst in einwandfreier Weise gravimetrisch durchgeführt wurde**, das überraschende Resultat ergeben, daß auch bei unbelichteten photographischen Schichten, im Gegensatz zu den bisherigen Annahmen, keine Äquivalenz zwischen Silber und Halogen besteht, sondern daß nach dem Abbau solcher Schichten mit Salpetersäure nicht unbeträchtliche Mengen von Silber in Form von Silbernitrat bestimmt werden können. Für dieses überschüssige Silber konnte weder in der Gallerte noch im Halogensilberkorn das äquivalente Halogen gefunden werden. Wenn auch, wie besondere Versuche gezeigt haben***, ein Teil dieses überschüssigen Silbers in Thiosulfat löslich ist, so haben doch neuere Versuche bei Anwendung von Natriumsulfit als Fixiermittel**** mit Sicherheit ergeben, daß ein Teil dieses überschüssigen Silbers in metallischer Form in der Emulsion ursprünglich vorhanden sein muß und demnach von Thiosulfat, insbesondere in ätzalkalischer Lösung, nicht gelöst wird. Auch diese Fehlerquelle wurde bei den Untersuchungen obengenannter Forscher unberücksichtigt gelassen.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß bei den Arbeiten über die Gültigkeit des Äquivalentgesetzes bei sensibilisierten und nichtsensibilisierten Trockenplatten bei der Bestimmung des Belichtungssilbers folgende die Resultate fälschende Nebenreaktionen nicht ausgeschaltet worden sind:

1. Die von der Gallerte unauswaschbar adsorbierte Komplexlösung.
2. Das Silbersulfid, das durch Zerfall der adsorbierten Komplexlösung während des Waschprozesses in der Gallerte abgeschieden wird. Die Menge der Komplexlösung und des Silbersulfids ist

* F. Weigert und F. Lühr, ZS. f. Elektrochem. **34**, 605, 1928.
** H. H. Schmidt u. Fr. Pretschner, ZS. f. wiss. Photogr. **25**, 294 u. 259, 1927.
*** Dieselben, ebenda **26**, 275, 1928.
**** Dieselben, ebenda **27**, 1929, im Druck.

nach Angaben von Eggert von der Gelatinesorte und der Konzentration des Fixierbades und auf Grund unserer Versuche von der Acidität des Bades (neutral, sauer, alkalisch) und der Schichtdicke abhängig.

3. Die über die Äquivalenz in photographischen Schichten enthaltenen nicht unbeträchtlichen Silbermengen, die sicher zum Teil in metallischer Form ursprünglich auch in der unbelichteten Emulsion vorhanden sind und vom Fixierbad, insbesondere vom ätzalkalischen nicht vollkommen gelöst werden.

Die eben angeführten Fehlerquellen übersteigen in Summa bei weitem die Genauigkeitsgrenze der von den Autoren angewandten Titrationsmethode. Es ist daher unseres Erachtens, da die von den Autoren angewandte Trennung des Belichtungssilbers vom Halogensilber durch Fixieren im ätzalkalischen Bad nicht einwandfrei ist, bis jetzt noch nicht entschieden, wieweit das Äquivalentgesetz bei sensibilisierten und auch nicht sensibilisierten Schichten überhaupt Gültigkeit besitzt. Die von Leszynski bei der Untersuchung belichteter sensibilisierter Trockenplatten gefundenen abnorm hohen Silberwerte finden, auf Grund unserer Versuche, demnach eine einfache analytische Erklärung, womit seiner Sensibilisierungstheorie der experimentelle Boden entzogen ist. Es lassen sich also gegen die Sensibilisierungstheorie, die der eine von uns auf Grund spektroskopischer Untersuchungen aufgestellt hat, zurzeit keine experimentell begründeten Einwände erheben. Die damaligen Untersuchungen hatten ergeben, daß es bei der Sensibilisierung mit sauren Farbstoffen am Korn zur Ausbildung von Silbereosinat bzw. Silbererythrosinat kommt, während die basischen Farbstoffe unter Umlagerung verbunden mit Veränderungen ihres Adsorptionsspektrums mit den Silber- und anderen Schwermetall-Halogeniden Komplexverbindungen bilden. An diesen Komplexverbindungen, die merkwürdigerweise stark fluoreszieren, ist sowohl das Gitterkation (Silberion) als auch das Gitteranion (Halogenion) maßgebend beteiligt, während es bei sauren Farbstoffen am Korn zur Ausbildung von Silberfarbstoffsalzen kommt. Bei der Sensibilisierung mit Erythrosin müßte sich also an der Oberfläche des Kornes die Verbindung $C_{20}H_6O_5J_4Ag_2$ bilden. Es ist also zu erwarten, daß bei der Belichtung pro Farbstoffmolekül höchstens zwei Silberatome abgeschieden werden. Diese Folgerung muß noch experimentell nachgeprüft werden.

Fehlerberichtigung zu meinen Abhandlungen*.

Von **Rascheo Zaycoff** in Sofia.

(Eingegangen am 5. September 1929.)

ZS. f. Phys. 53, 719.

S. 719: Statt „Schoutten“ ist „Schouten“ zu lesen.

S. 723: In (30) ist vor „$\delta_\mu \wedge^{\mu}$“ der Faktor 2 zu setzen.

ZS. f. Phys. 54, 588.

S. 589: In (15) sollen die „+“-Zeichen gestrichen werden.

ZS. f. Phys. 54, 738.

S. 739: In (11) ist statt „$=$“ zu lesen „$\equiv$“.

ZS. f. Phys. 55, 273.

S. 274: In (3) ist statt „A^{r}“ zu lesen „$\overline{A}^{r}$“.

S. 278: In (34) ist statt „$q^{kr}\bar{q}^{kr}$“ zu lesen: $q_{kr}\bar{q}^{kr}$“.

S. 281: In (50) ist statt „$s_4 = -\frac{2ei}{m_0 c^2}\{\ldots$“ zu lesen: „$s_4 = \frac{2ei}{m_0 c^2}\{\ldots$“.

ZS. f. Phys. 56, 717.

S. 717: In Fußnote ** ist statt „C. Lanczos“ zu lesen „K. Lanczos“ und statt „T. Levi-Civita, ebenda 1929“ zu lesen „T. Levi-Civita, ebenda, Sonderabdruck aus Heft 9, 1929“.

S. 718: In (4), (6) ist statt „$\frac{\partial}{\partial \frac{\partial h_{\alpha\varsigma}}{\partial x_\varrho}}$“ zu lesen „$\frac{\partial}{\partial\left(\frac{\partial h_{\alpha\varsigma}}{\partial x_\varrho}\right)}$“.

S. 721: Die Formeln (37), (38), (39), (40), sind durch die Formeln:

$$D_\mu\left\{-D_\lambda\left(\wedge^{\cdot\cdot\lambda}_{\varkappa\varrho} S^{\mu\varkappa\varrho}\right) + \sigma \wedge^{\cdot\cdot\mu}_{\varkappa\varrho} F^{\varkappa\varrho}\right\} = 0. \tag{37}$$

$$D_\mu\left\{F_{\varkappa\varrho} S^{\mu\varkappa\varrho} - \wedge^{\cdot\cdot\lambda}_{\varkappa\varrho} \nabla_\lambda S^{\mu\varkappa\varrho} + \sigma \wedge^{\cdot\cdot\mu}_{\varkappa\varrho} F^{\varkappa\varrho}\right\} = 0 \tag{38}$$

$$D_\mu\left\{-F^{\varkappa\varrho}\left(S^{\cdot\cdot\mu}_{\varkappa\varrho} + \sigma \wedge^{\cdot\cdot\mu}_{\varkappa\varrho}\right) + \wedge^{\cdot\cdot\lambda}_{\varkappa\varrho} \nabla_\lambda S^{\mu\varkappa\varrho}\right\} = 0 \tag{39}$$

$$-\nabla_\mu F^{\varkappa\varrho}\left(S^{\cdot\cdot\mu}_{\varkappa\varrho} + \sigma \wedge^{\cdot\cdot\mu}_{\varkappa\varrho}\right) + \nabla_\mu \wedge^{\cdot\cdot\lambda}_{\varkappa\varrho} \nabla_\lambda S^{\mu\varkappa\varrho} + \wedge^{\cdot\cdot\lambda}_{\varkappa\varrho} D_\mu\left(D_\lambda S^{\mu\varkappa\varrho} + S^{\mu\varkappa\varrho} \wedge_\lambda\right) = 0 \tag{40}$$

zu ersetzen.

Die Ausführung:

„wo

$$\left.\begin{aligned} A &= -S^{\cdot\cdot\mu}_{\varkappa\varrho} \nabla_\mu F^{\varkappa\varrho} + \nabla_\mu \wedge^{\cdot\cdot\lambda}_{\varkappa\varrho} \nabla_\lambda S^{\mu\varkappa\varrho} \\ &\quad - \wedge^{\cdot\cdot\lambda}_{\varkappa\varrho}\left(F^{\mu}_{\cdot\lambda} S^{\cdot\varkappa\varrho}_{\mu} - \wedge^{\cdot\cdot\sigma}_{\mu\lambda} \nabla_\sigma S^{\mu\varkappa\varrho} - \nabla_\mu \wedge_\lambda \cdot S^{\mu\varkappa\varrho}\right), \\ B &= \nabla_\mu F^{\varkappa\varrho} \wedge^{\cdot\cdot\mu}_{\varkappa\varrho} - 2 F_{\varkappa\varrho} F^{\varkappa\varrho} + \wedge^{\cdot\cdot\lambda}_{\varkappa\varrho}\left(D_\lambda F^{\varkappa\varrho} + F^{\varkappa\varrho} \wedge_\lambda\right) \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

---

* Herausgeber und Druckerei trifft an diesen zahlreichen Berichtigungen keine Schuld.

In A gehen die Größen $S_{\alpha\beta\gamma}$ und deren erste Ableitungen linear und homogen ein. In B fehlen die Größen $S_{\alpha\beta\gamma}$ und deren Ableitungen. Somit folgt, da $F_{\alpha\beta}$, $\wedge^{\cdots\nu}_{\alpha\beta}$, $\wedge_\alpha$ und deren Ableitungen endlich sind, daß wir setzen dürfen:

$$\lim_{\sigma \to 0} S_{\alpha\beta\gamma} = 0, \tag{45}$$

und zwar geht aus (43) und (44) hervor, daß die $S_{\alpha\beta\gamma}$-Größen gegen Null streben wie die Konstante σ. Dies ist der von A. Einstein vermutete Satz"

ist durch die Ausführung:

„wo nach einer Berechnung:

$$\left.\begin{aligned} A &= -S^{\cdots\mu}_{\varkappa\varrho}\left(\nabla_\mu F^{\varkappa\varrho} - \nabla_\lambda \wedge_\mu \cdot \wedge^{\varkappa\varrho\lambda}\right) \\ &\quad + \left(\nabla_\mu \wedge^{\cdots\sigma}_{\varkappa\varrho} + \wedge^{\cdots\lambda}_{\varkappa\varrho} \wedge^{\cdots\sigma}_{\mu\lambda}\right) \nabla_\sigma S^{\mu\varkappa\varrho} \equiv 0, \\ B &= -\nabla_\mu F^{\varkappa\varrho} \wedge^{\cdots\mu}_{\varkappa\varrho} + \wedge^{\cdots\lambda}_{\varkappa\varrho}\left(D_\lambda F^{\varkappa\varrho} + F^{\varkappa\varrho} \wedge_\lambda\right) \equiv 0. \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

Die linke Seite von (43) verschwindet somit für jeden beliebigen Wert der Konstante σ identisch. Wir können ferner postulieren, daß

$$\lim_{\sigma \to 0} S_{\alpha\beta\gamma} = 0, \tag{45}$$

und noch annehmen, daß die $S_{\alpha\beta\gamma}$-Größen gegen Null streben wie die Konstante σ."

In den Formeln (47), (48) sind die Größen $H^{*\alpha\mu\beta}$, $G^{*\alpha\beta}$, $H^{*\alpha\beta}$ durch „$\sqrt{g}$" zu dividieren.

S. 722: In den Formeln (50), (51), (52), (56), (57) sind die Größen $H^{*\alpha\beta}$, $G^{*\alpha\beta}$, $H^{*\varrho\alpha}$ durch „$\sqrt{g}$" zu dividieren.

In der Formel (57) ist außerdem statt „lim" zu setzen: „$\lim_{\sigma \to 0}$".

Der Ausdruck „nach dem oben bewiesenen Satz" soll gestrichen werden.

S. 723: In (63) soll das Glied „$+ g_{\alpha\beta} D_\mu \wedge^{\mu}$" fortgeschafft werden und ist in der linken Seite von (64) einzusetzen.

S. 726: In (74) ist statt „$\frac{\partial}{\partial \chi}$" zu lesen „$\frac{\partial}{\partial x}$".

Der Ausdruck „indem er aus (30)" soll durch den Ausdruck „indem man aus (30)" ersetzt werden.

ZS. f. Phys. 56, 862.

S. 862, Übersicht: Statt „Zu der neuen" ist „Zu der neuesten" zu lesen.

S. 863, Fußnote: Statt „$-\frac{1}{2} \wedge_{\mu\alpha\beta} \wedge^{\mu\alpha\beta}$" ist „$-\frac{1}{2} \wedge_{\mu\alpha\beta} \wedge^{\mu\beta\alpha}$" zu lesen.

Sofia, Physikalisches Institut der Universität, den 1. September 1929.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG, Berlin.)

Über selektive Absorption und Reflexion langsamer Elektronen an Metallen.

Von **E. Rupp** in Berlin.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 13. September 1929.)

Gelegentlich der Versuche zur Elektronenbeugung an dünnen Metallfilmen wurde eine noch gut meßbare Durchlässigkeit dieser Filme gegenüber langsamen Elektronen gefunden (40 bis 4 Volt), derart, daß die verschiedenen Metalle Absorptionsmaxima für Elektronen gewisser Geschwindigkeitsgebiete aufweisen. Eine Ausdehnung der Versuche auf die Reflexion langsamer Elektronen an denselben Filmen führte zu dem Ergebnis*, daß die Absorptionsmaxima in Reflexion ebenfalls erscheinen. Man findet also für Elektronen eine ähnliche Gesetzmäßigkeit wie für Licht: Was gut absorbiert, reflektiert gut bei gleicher Elektronenenergie. Die Versuchsanordnung, mit der diese selektive Absorption und Reflexion gefunden wurde, ist in §2 und 3 beschrieben. Die Ergebnisse werden in §6 und 7 mitgeteilt, wobei die verschiedenen Metalle nach ihrer Stellung in den Vertikalreihen des periodischen Systems geordnet sind. Eine Zurückführung der selektiven Maxima auf bekannte Größen des Metallatoms oder des Metallgitters ist noch nicht gelungen. Es kann nicht entschieden werden, ob es sich um eine dem Ramsauereffekt der Metallatome entsprechende Erscheinung handelt oder um eine neue Erscheinung des Metallgitters. Wahrscheinlichkeit hat die Erklärung, daß man es mit Absorptionsbanden der äußeren Dispersionselektronen der Metallatome zu tun hat, die in ihrer Voltlage durch das Gitter etwas modifiziert sind.

1. Eine Untersuchung der Durchlässigkeit dünner Metallfolien unterhalb 100 Volt ist bis vor kurzer Zeit noch nicht in Angriff genommen worden, da die Voraussetzung nicht erfüllt war, die Herstellung genügend dünner Metallfilme. Nachdem man aber Metallfilme teils durch elektrolytische Verfahren, teils durch Aufdampfen im Hochvakuum bis zu einer Schichtdicke von 10^{-7} cm herab herzustellen gelernt hat, ist es möglich geworden, Erscheinungen des Elektronendurchganges zu verfolgen**.

Aus dem hieran sich anschließenden Problemkreis sei in der vorliegenden Untersuchung die Frage herausgegriffen: Welche Abhängigkeit besteht zwischen der Voltgeschwindigkeit der auf die Folie auftreffenden Elektronen und der durchgegangenen Elektronenmenge? Dabei werden nur diejenigen Elektronen gemessen, die die Folie ohne wesentliche Geschwindigkeitsverluste durchlaufen haben. Die Geschwindigkeit der auftreffenden Elektronen wird zwischen 40 und 4 Volt variiert. Das wichtige Ergebnis dieser Untersuchung ist das Auftreten selektiver Ab-

* Siehe Naturw. **17**, 365, 1929.

** A. Becker, Ann. d. Phys. **84**, 779, 1927; E. Rupp, ebenda **85**, 981, 1928.

sorptionsmaxima bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten. Diese Absorptionsmaxima sind für die verschiedenen Metalle charakteristisch; Metalle der gleichen Vertikalreihe des periodischen Systems haben ähnliche Absorptionskurven.

Nach Kenntnis der Absorptionskurven wurden die Versuche auch auf die Reflexion der Elektronen an denselben Metallfolien ausgedehnt. Im Gegensatz zur Absorption liegen über die Reflexion langsamer Elektronen verschiedene ältere Untersuchungen vor; so die Untersuchung von A. Gehrts* über Reflexion an Kupfer, Kobalt, Blei und Aluminium. Die von Gehrts mitgeteilten Zahlen an Aluminium weisen auf ein selektives Maximum der Reflexion für Elektronen von etwa 10 Volt hin. Bei allen Reflexionsuntersuchungen ist gereinigte Oberfläche Vorbedingung. Über den Einfluß der Oberflächenreinigung hat E. Farnsworth** Versuche mitgeteilt. Auch hierbei ist an Aluminium ein Maximum der Reflexion bei etwa 10 Volt gefunden worden. Bei allen bisherigen Versuchen wurde stets die gesamte Elektronenmenge gemessen. Im Gegensatz hierzu werden hier nur diejenigen Elektronen untersucht, die ohne wesentliche Geschwindigkeitsverluste reflektiert worden sind.

Das Ergebnis der Reflexionsmessungen kann dahin zusammengefaßt werden, daß die Absorptionsmaxima der Metalle bei Elektronendurchgang durch dünne Folien in Reflexion bei der gleichen oder nahe der gleichen Voltgeschwindigkeit wiedergefunden werden. Absorption und Reflexion gehen also parallel. Qualitativ gilt der Satz: Elektronen, die in einem gewissen Geschwindigkeitsgebiet gut absorbiert werden, werden auch gut reflektiert.

Erklärungsmöglichkeiten dieser Versuchsergebnisse werden in § 7 diskutiert.

2. Versuchsanordnung zur Absorptionsmessung langsamer Elektronen. Es soll die durch die Metallfolie hindurchgegangene Elektronenmenge als Funktion der auftreffenden Elektronengeschwindigkeit gemessen werden, und zwar sollen nur solche durchgegangene Elektronen zur Messung gelangen, die keine wesentlichen Geschwindigkeitsverluste und keine Winkelablenkungen erlitten haben. Durch diese Forderung ist die Versuchsanordnung festgelegt, wie sie in Fig. 1a skizziert ist.

Von einem Glühdraht G mit Äquipotentialkathode aus Wolfram gehen Elektronen durch die zwei Blenden B (0,5 mm Durchmesser) und treffen die dünne Metallfolie F. Die durch die Folie hindurchgegangenen Elektronen

* A. Gehrts, Ann. d. Phys. **36**, 995, 1911.

** H. E. Farnsworth, Phys. Rev. **20**, 358, 1922 und **25**, 41, 1925.

werden im Auffänger A elektrometrisch gemessen. Vor dem Auffänger A wird das Netz M auf eine negative Gegenspannung aufgeladen. Das Gegenfeld V_g ist stets $V_g = 0{,}9 \cdot V$, so daß nur die Elektronen, die keinen oder bis zu 10% Geschwindigkeitsverlust erlitten haben, in den Auffänger gelangen können. Der Ausdruck „ohne wesentliche Geschwindigkeitsverluste" soll diese Elektronen charakterisieren. Der Glühdraht ist auf negatives Potential gebracht; die Blenden B, die Folie F und die Hülle H sind geerdet.

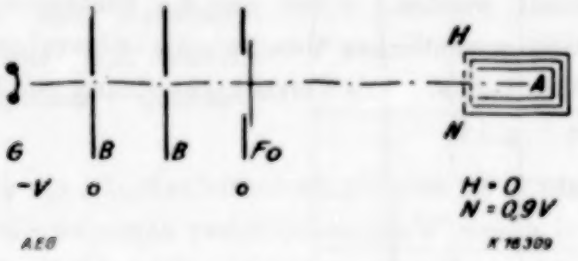


Fig. 1a. Absorptionsmessung.

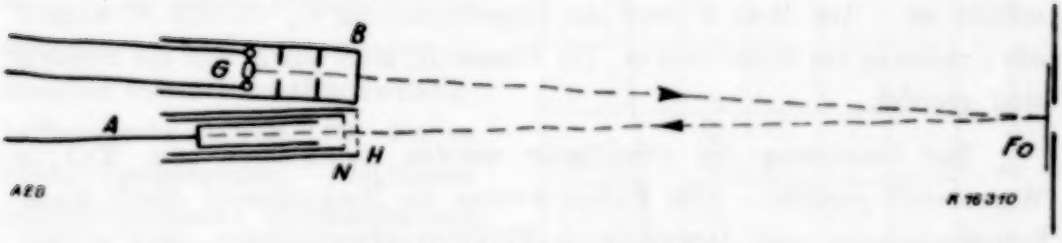


Fig. 1b. Reflexionsmessung.

Die dünnen Metallfilme werden durch Aufdampfen im Hochvakuum auf Steinsalzplatten hergestellt. Ihre Dicke wird nicht gemessen, aber es werden stets die dünnsten mit dem betreffenden Metall herstellbaren Folien ausgewählt. Die Foliendicke beeinflußt die Schärfe der selektiven Absorptionsmaxima ziemlich stark, nicht jedoch deren Voltlage. Aus diesem Grunde wird die Absorption nur in relativem Maß ermittelt und die meiste Sorgfalt auf genaue Festlegung der Voltskale verwendet. Dazu wurde die Apparatur mit Helium geeicht. Der Fehler in der Voltskale infolge der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen bleibt bestehen. Aus diesem Grunde wurden unterhalb 4 bis 5 Volt keine Messungen durchgeführt. Ein weiterer Fehler besteht darin, daß die verschiedenen Metallfolien ein verschiedenes Kontaktpotential gegenüber den Metallteilen haben. Da die Eichung mit Helium bei Fehlen der Folie durchgeführt wurde, ist dieser Fehler in allen Messungen enthalten. Dasselbe gilt von den Reflexionsmessungen.

Die Metallteile und die Folien werden zuerst in Wasserstoff mittels Hochfrequenzheizung erhitzt und danach im Hochvakuum geglüht. Bei den Metallfolien, die durch Wasserstoff angegriffen werden könnten, wird nur die Heizung im Hochvakuum durchgeführt. Während des Versuches bleibt die Röhre an der Stahlpumpe bei Kühlung mit flüssiger Luft.

3. Versuchsanordnung zur Reflexionsmessung mit langsamen Elektronen. Es soll die an der Metallfolie reflektierte Elektronenmenge in Abhängigkeit von der Voltgeschwindigkeit der auftreffenden Elektronen ermittelt werden, wobei nur die Elektronen zur Messung gelangen, die keine wesentlichen Geschwindigkeitsverluste und Winkelablenkungen erlitten haben. Die Versuchsanordnung zur Erfüllung dieser Bedingungen gibt Fig. 1 b.

Der Glühdraht G ist eine Äquipotentialkathode, ein dünnes Wolframblech, an das zwei dünne Wolframdrähtchen angeschweißt sind. Die drei Blenden B haben 0,5 mm Durchmesser. Der Winkel BFA beträgt etwa 5°, so daß die Forderung, nur unabgelenkte Elektronen zu messen, genügend erfüllt ist. Am Netz N liegt die Gegenspannung $V_g = 0{,}9 \cdot V$, wenn V die Spannung am Glühdraht G. Die Blende B, die Folie F und die Hülse H sind geerdet.

Zur Reinigung der Oberfläche werden die Folien zum Teil in Wasserstoff geglüht. Alle Folien werden im Hochvakuum durch Hochfrequenzheizung und darauf durch Elektronenbeschießung stark erhitzt. Die Reflexionsmaxima treten mit zunehmender Reinigung besser hervor. Es ist nicht möglich, für die verschiedenen Metalle maximale Reinigung zu erreichen; Metalle mit niedrigem Schmelzpunkt sind naturgemäß nicht so gut entgast, wie solche mit hohem. Bei Metallen mit niedrigem Schmelzpunkt ist versucht worden, durch längere Elektronenbeschießung wenigstens eine Oberflächenreinigung zu erzielen. Da der Reinigungsgrad der Oberfläche nicht genau genug definiert ist, sind keine Absolutwerte der Reflexion gemessen worden, sondern wie bei den Absorptionsmessungen wurde versucht, die Voltskale möglichst genau festzulegen. Das Verfahren ist bereits dort beschrieben. Es ist möglich, daß in einigen Fällen bei den Versuchen der Elektronenreflexion ein anderes Kontaktpotential in Betracht kommt als bei den Versuchen des Elektronendurchganges. Vielleicht sind die Verschiebungen des Absorptionsmaximums gegenüber dem Reflexionsmaximum in einigen Fällen darauf zurückzuführen. Es ist daher nicht möglich, zu entscheiden, ob zwischen Absorptionsmaximum und Reflexionsmaximum eine gesetzmäßige Ver-

lagerung der Voltskale auftritt. Die Reflexionsversuche werden unmittelbar an die Absorptionsversuche angeschlossen, wobei die Versuchsröhre nicht geöffnet zu werden braucht.

4. Gang der Messungen bei Absorption und Reflexion. Die Absorption und Reflexion dünner Metallfilme soll durch folgende Meßgrößen gekennzeichnet werden:

$$\text{Absorption } A = 1 - \frac{J_d}{i_E},$$

$$\text{Reflexion } R = \frac{J_r}{i_E},$$

wenn i_E die auf die Filmoberfläche auftreffende Elektronenmenge, J_d die ohne wesentliche Geschwindigkeitsverluste durch die Folien hindurchgegangenen Elektronen (relativ gemessen, Größenordnung 10^{-11} Amp.), J_r die ohne wesentliche Geschwindigkeitsverluste reflektierten Elektronen. Diese Bezeichnungen sind in den Fig. 5 bis 14 beibehalten.

Die Abhängigkeit der auftreffenden Elektronen i_E von der beschleunigenden Spannung V ist in Fig. 2 wiedergegeben. Zu dieser Messung wird in der Versuchsanordnung Fig. 1a die Folie entfernt, und der nach A gelangende Elektronenstrom gemessen.

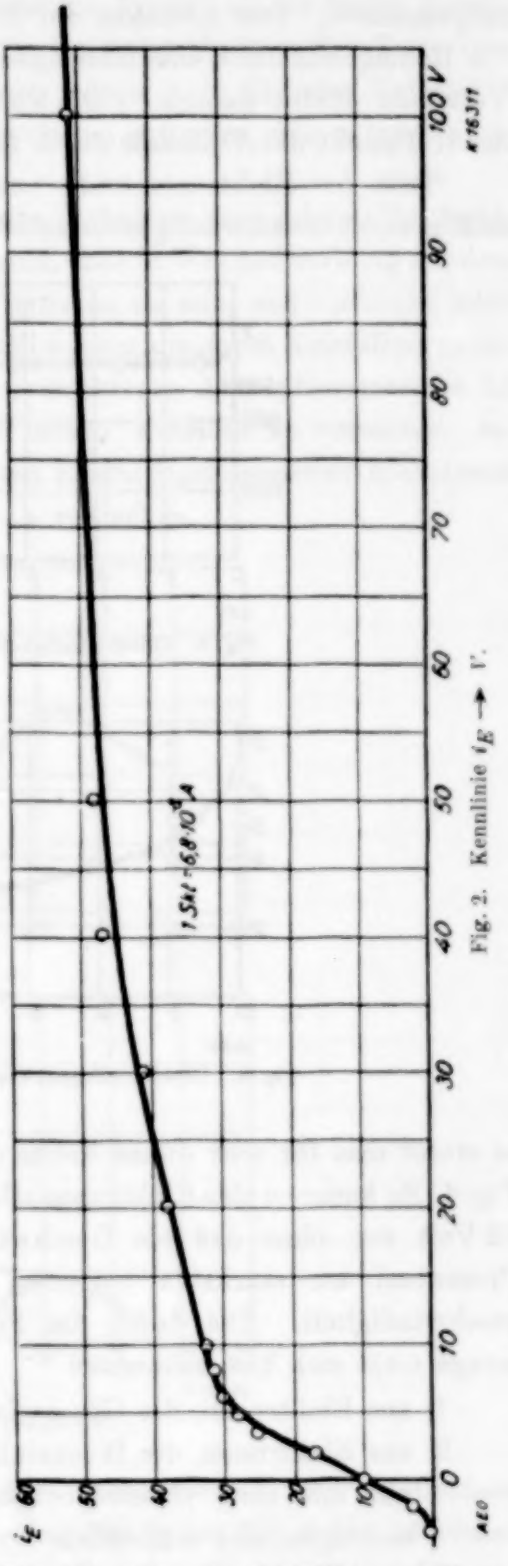


Fig. 2. Kennlinie $i_E \rightarrow V$.

Einen Überblick der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen mit und ohne Folie geben die Fig. 3 und 4. In der Messung Fig. 3 wird für einen 12Volt-Elektronenstrahl die Gegenfeldkurve ohne Folie

aufgenommen. Das Absinken der Kurve bei 12 Volt gibt ein Urteil über die Homogenität der Elektronengeschwindigkeit. Der Relativfehler der Voltskale dürfte danach $\pm$ 0,5 Volt betragen. Wie oben erwähnt, ist der Nullpunkt der Voltskale durch Eichung mit Helium festgelegt worden.

Tritt der Elektronenstrahl von 12 Volt durch eine Silberfolie und mißt man die Geschwindigkeitsverteilung der durchgegangenen Elektronen,

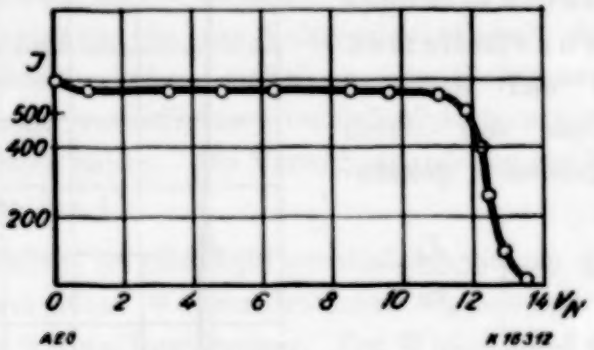


Fig. 3. Geschwindigkeitsverteilung ohne Folie.

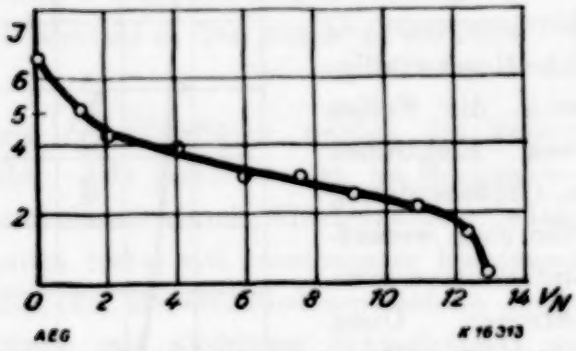


Fig. 4. Geschwindigkeitsverteilung durch Silberfolie.

so erhält man für sehr dünne Folien (etwa 10^{-6} cm) Kurven nach Art der Fig. 4. Es kommen also Elektronen aller Geschwindigkeiten zwischen 0 und 12 Volt vor, ohne daß ein Geschwindigkeitsgebiet ausgezeichnet wäre. Prozentual am stärksten vertreten sind die Elektronen mit Primärgeschwindigkeit. Die durch die Folie hindurchgegangene Elektronenmenge setzt sich also zusammen

1. aus Elektronen, die Geschwindigkeitsverluste erlitten haben,
2. aus Elektronen, die Winkelablenkungen erlitten haben und daher nur mit einer Geschwindigkeitskomponente zur Gegenfeldkurve beitragen, und schließlich
3. aus Elektronen, die ohne Geschwindigkeitsverluste und ohne Winkelablenkungen durch die Folie hindurchgegangen sind.

Für diese letztere Gruppe entsteht die Frage, ob ein freies Durchqueren nicht durch Kanäle und Spalte im Kristallgefüge der Folie vorgetäuscht ist. In diesem Falle könnte jedoch kein für das Metall der Folie charakteristisches Absorptionsmaximum auftreten, wie es tatsächlich gefunden worden ist.

Die Elektronen der dritten Gruppe enthalten also solche, die durch das Kristallgefüge hindurchgegangen sind, ohne in Wechselwirkung mit dem Kristallgitter bzw. den Metallatomen getreten zu sein, und vielleicht noch eine gewisse nicht näher bekannte Anzahl solcher, die durch Kristallporen gewandert sind. Für das Erfassen der selektiven Absorptionsmaxima ist es unnötig, eine Trennung zwischen beiden Anteilen zu versuchen, solange nicht die durch die Kristallporen hindurchgekommenen Elektronen überwiegen und die selektiven Maxima verdecken.

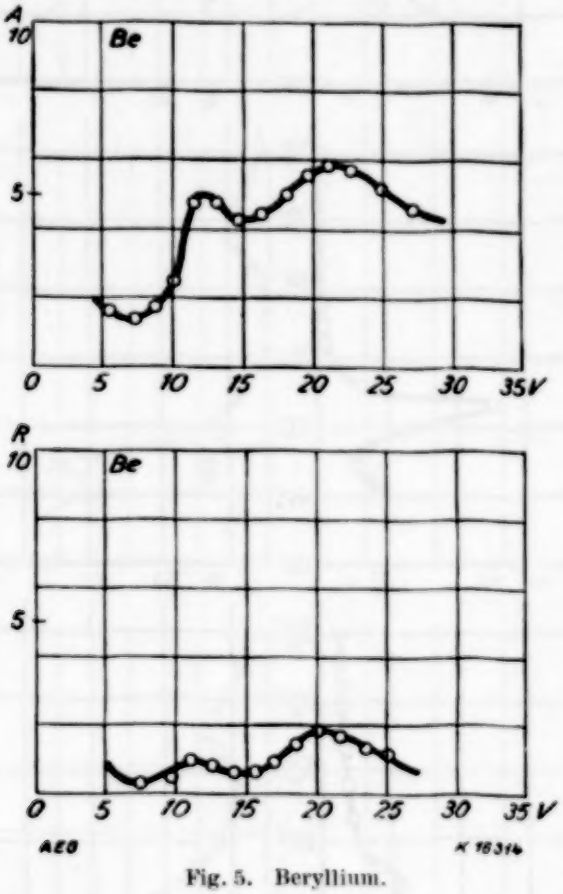


Fig. 5. Beryllium.

5. Messungsergebnisse. Die Absorptions- und Reflexionsmessungen an den untersuchten Metallen sind in den Fig. 5 bis 14 wiedergegeben. Stets ist die Reflexionskurve R unter die Absorptionskurve A gezeichnet, so daß man die auftretenden Verhältnisse unmittelbar übersehen

kann. Die Metalle sind nach ihrer Stellung in den Vertikalreihen des periodischen Systems geordnet. Eine Zusammenstellung der selektiven Maxima gibt Tabelle 1.

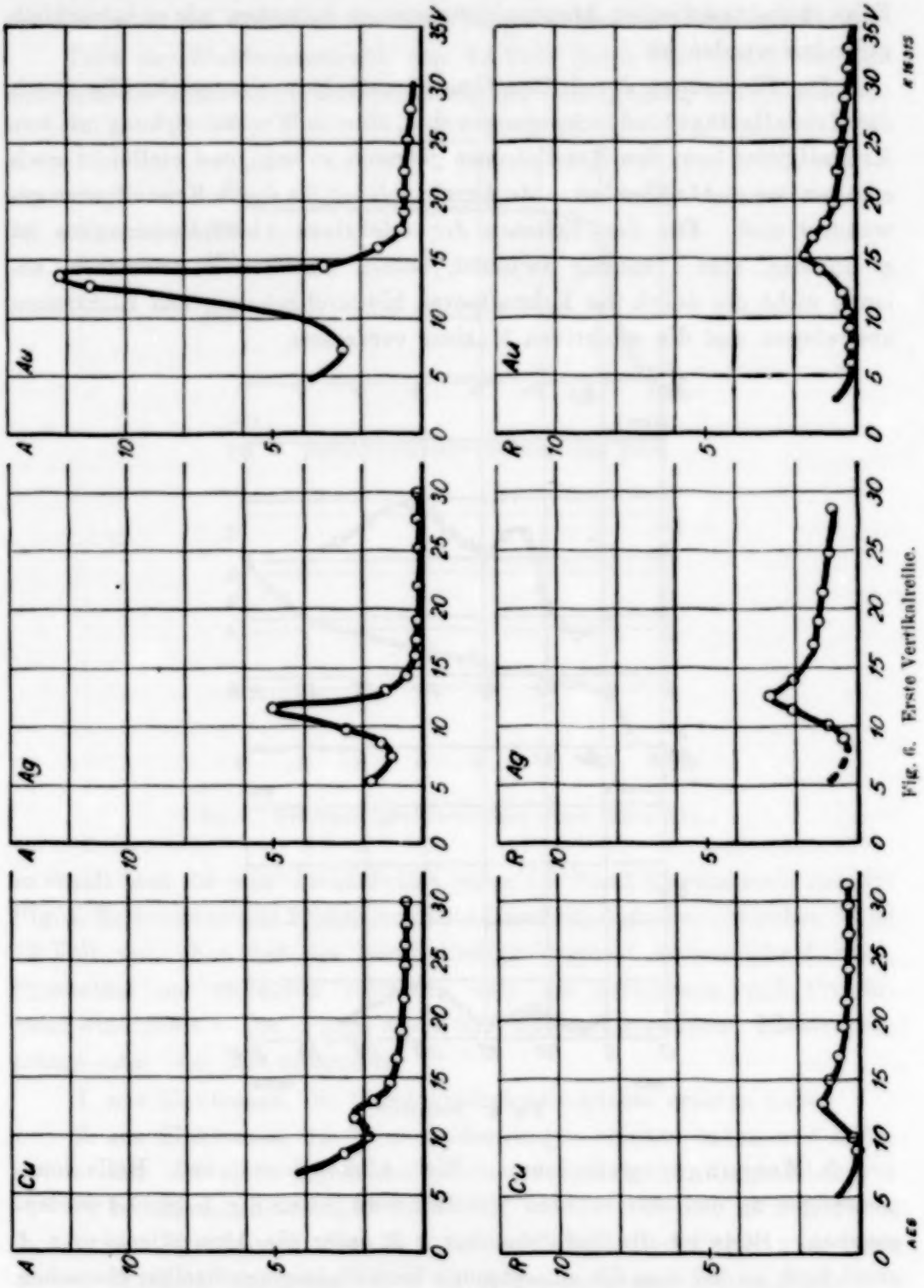


Fig. 6. Erste Vertikalreihe.

a) Beryllium. Fig. 5. Die Kurve für Be hat zwei Maxima, sowohl in Absorption wie in Reflexion. Das zweite Maximum ist höher als das

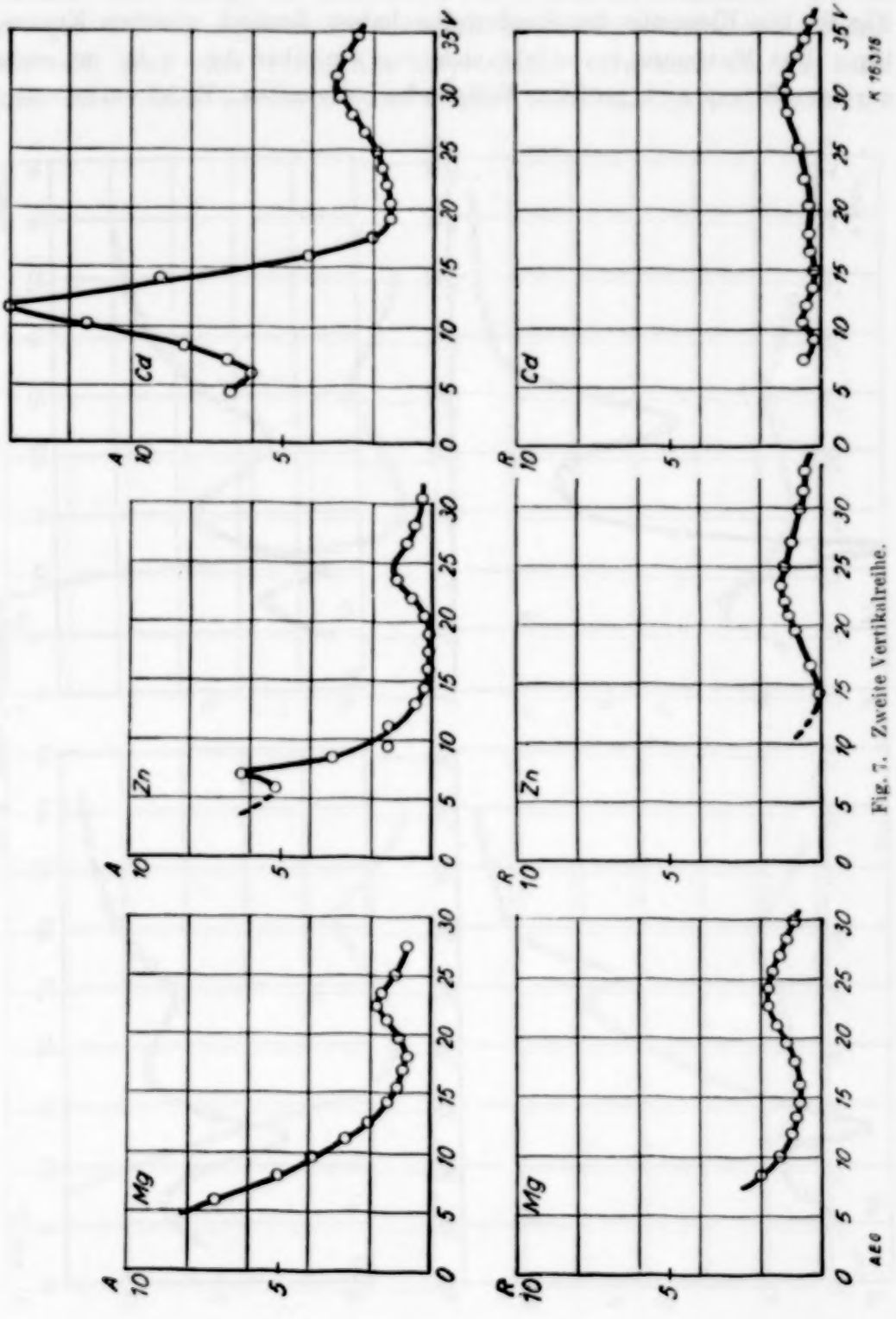


Fig. 7. Zweite Vertikalreihe.

erste. Der Kurventyp zeigt eine gewisse Verwandtschaft mit dem der Elemente Mg, Zn und Cd.

b) Erste Vertikalreihe des periodischen Systems. Cu, Ag, Au. Fig. 6. Die Elemente der Kupferreihe haben deutlich gleichen Kurventyp. Das Maximum verschiebt sich von Cu über Ag zu Au um einen geringen Betrag nach größeren Voltgeschwindigkeiten. Es ist um so besser

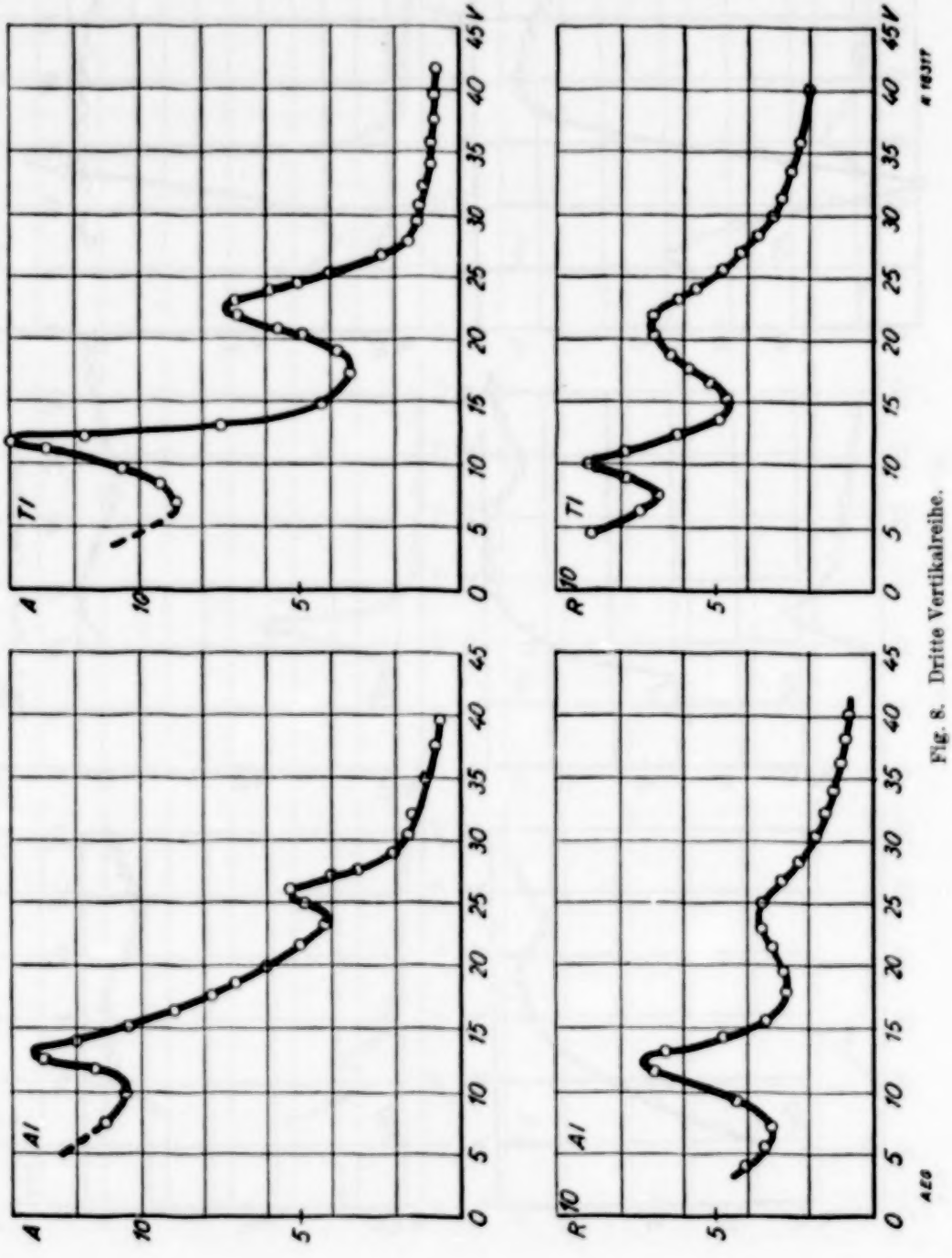


Fig. 8. Dritte Vertikalreihe.

ausgebildet, je höher die Ordnungszahl des Metalls. Die Reflexionsmaxima sind stets weniger scharf als die entsprechenden Absorptionsmaxima, wohl infolge des Einflusses von Oberflächenschichten. Ob die geringen Abweichungen in der Voltskale zwischen Reflexion und Absorption reell sind oder durch Kontaktpotentiale verursacht werden, kann nicht entschieden werden. Nach kleinen Geschwindigkeiten (unterhalb

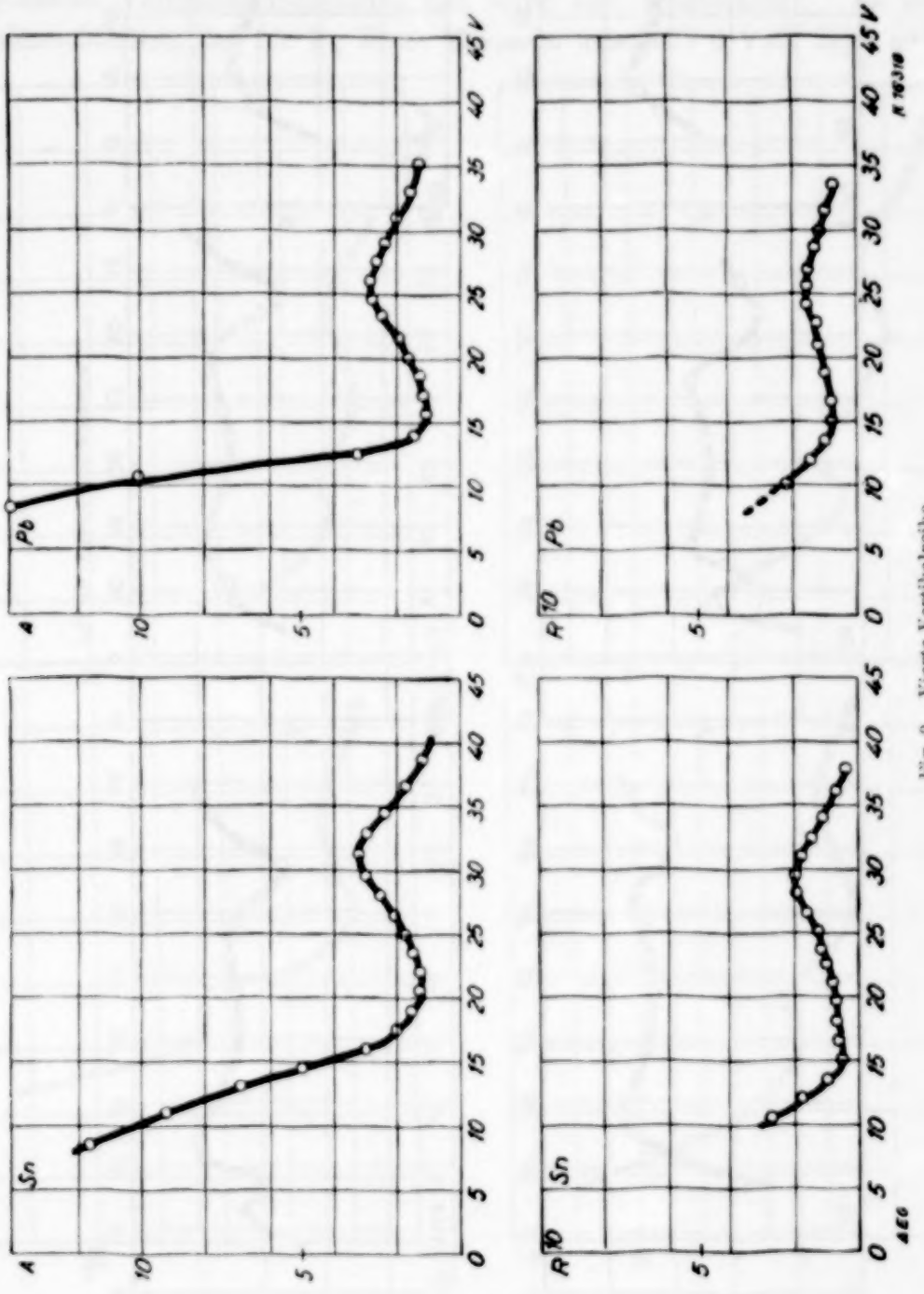


Fig. 9. Vierte Vertikalreihe.

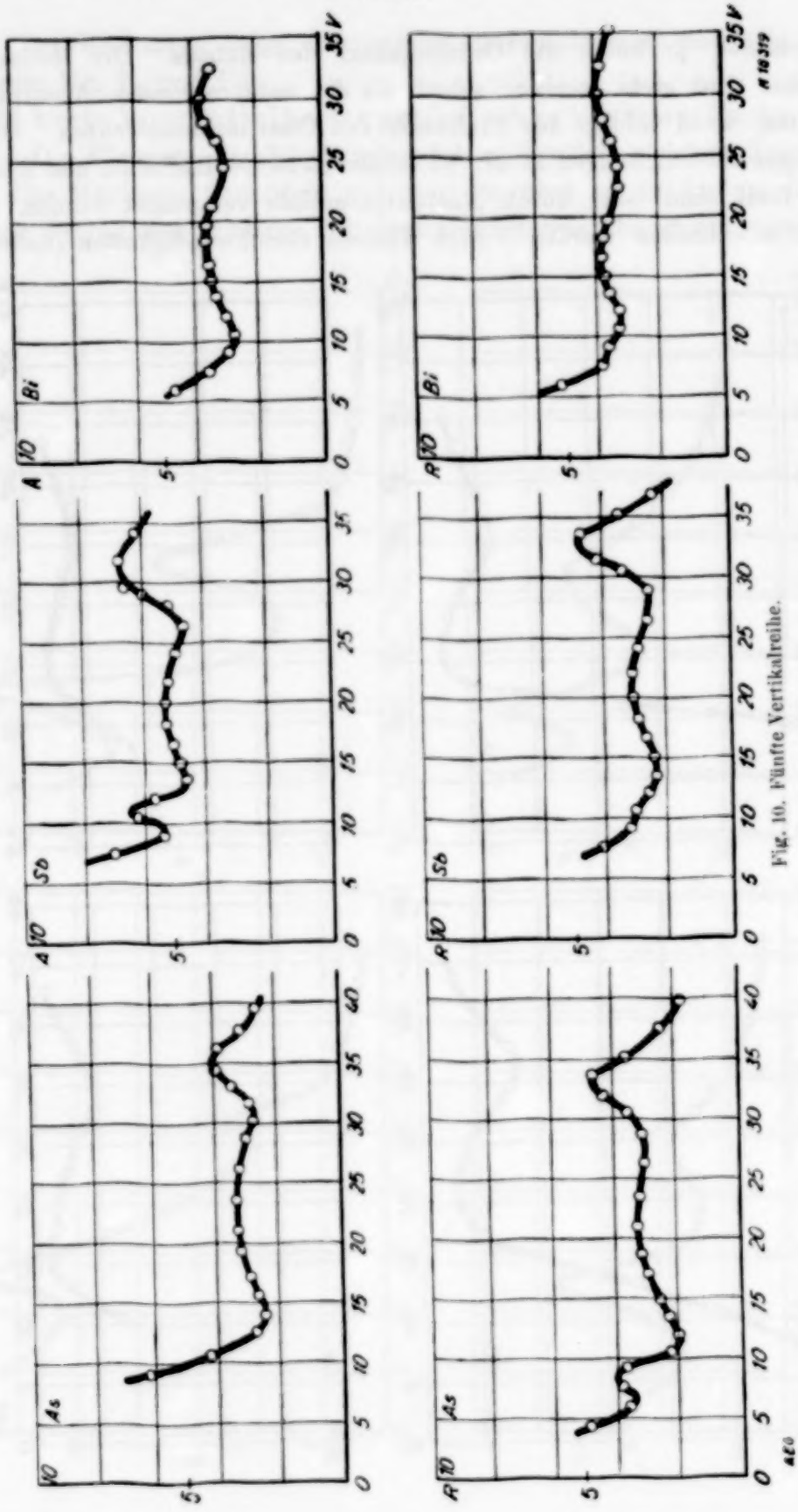


Fig. 10. Fünfte Vertikalreihe.

10 Volt) steigen die Kurven steil an, nach großen Geschwindigkeiten (über 20 Volt) fallen sie langsam ab. Dieser Abfall läßt sich über 100 Volt hinaus verfolgen.

c) Zweite Vertikalreihe. Mg, Zn. Cd. Fig. 7. Die Elemente Mg, Zn und Cd zeigen ebenfalls gleichen Kurventyp. Das erste Maximum verschiebt sich mit wachsender Ordnungszahl ziemlich beträchtlich zu größeren Voltgeschwindigkeiten und wird viel ausgeprägter. Es ist wahrscheinlich, daß für Mg dieses Maximum unterhalb 6 Volt liegt und

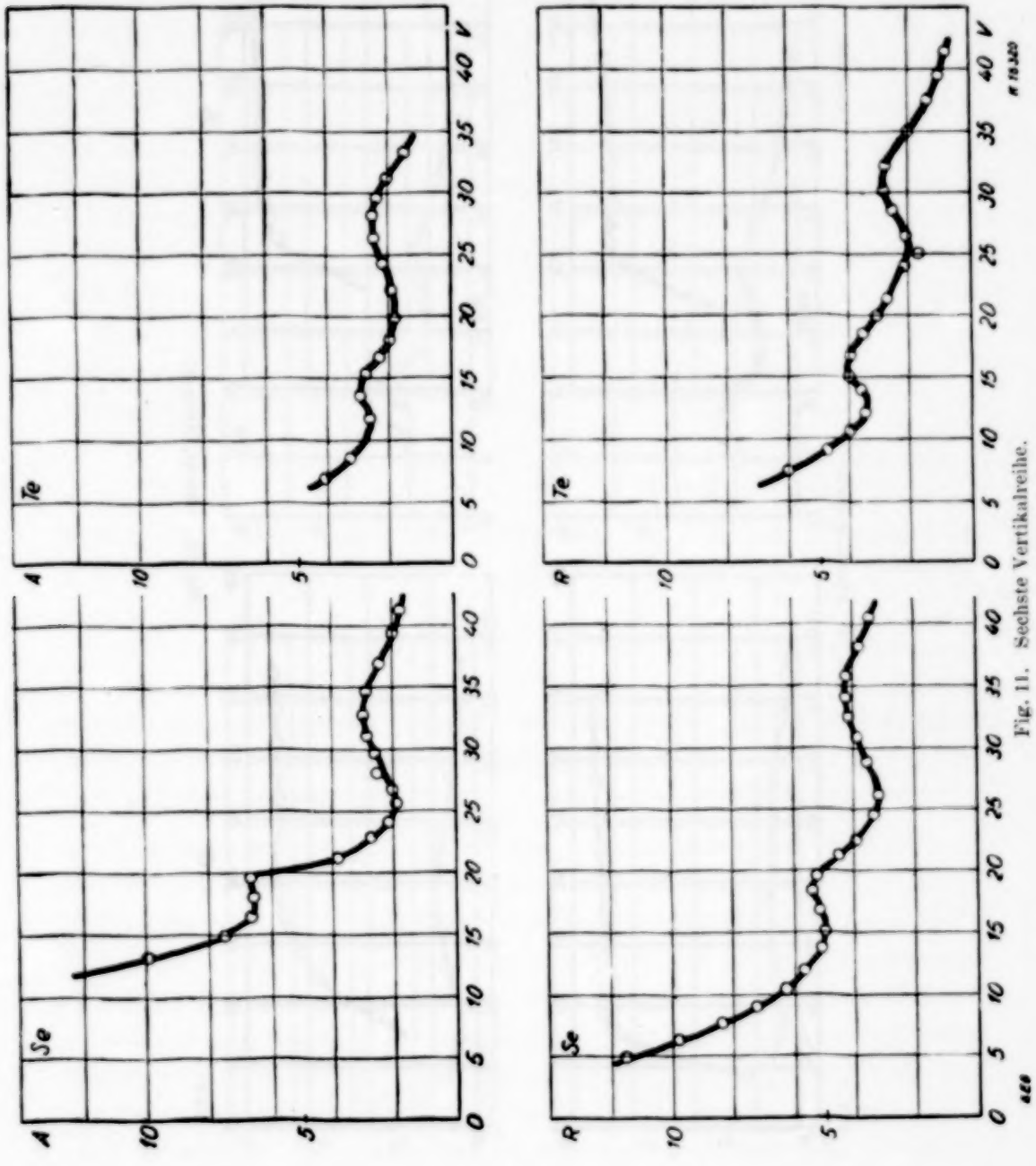


Fig. 11. Sechste Vertikalreihe.

sich dadurch der Messung entzog. Das zweite Maximum zeigt ebenfalls Verschiebung nach größeren Voltgeschwindigkeiten, jedoch weniger deutlich. Die Reflexionskurven haben weit schlechter entwickelte Maxima, was

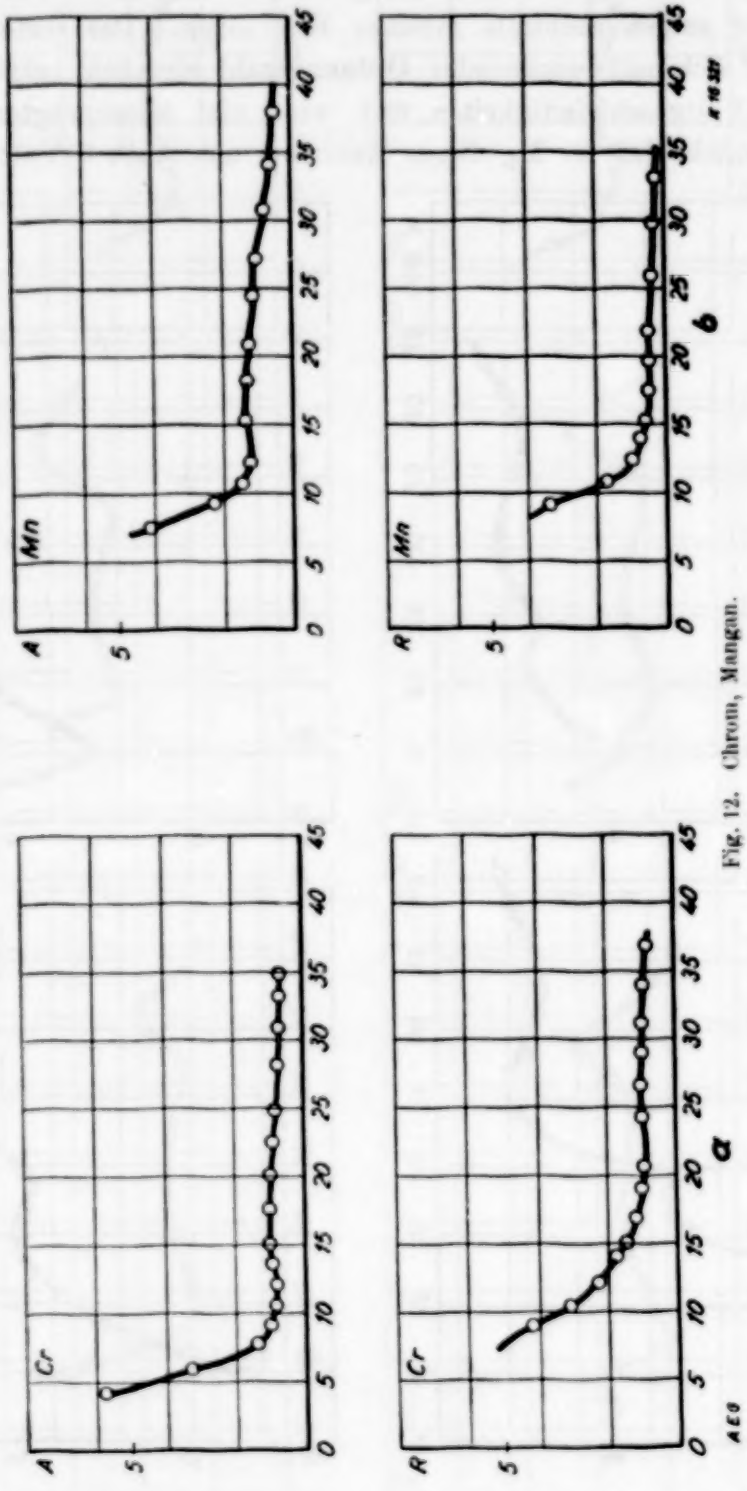


Fig. 12. Chrom, Mangan.

wesentlich daran liegt, daß eine Oberflächenreinigung von Zn und Cd durch Ausheizen nur in beschränktem Umfange möglich ist.

d) Dritte Vertikalreihe. Al, Tl. Fig. 8. Von den Elementen der dritten Vertikalreihe standen nur Al und Tl genügend rein zur Verfügung. Die zwei Maxima sind in Absorption und Reflexion stark ausgeprägt. Das erste Maximum ist höher als das zweite im Gegensatz zu den Kurven der Magnesiumreihe. Das erste Maximum wandert mit

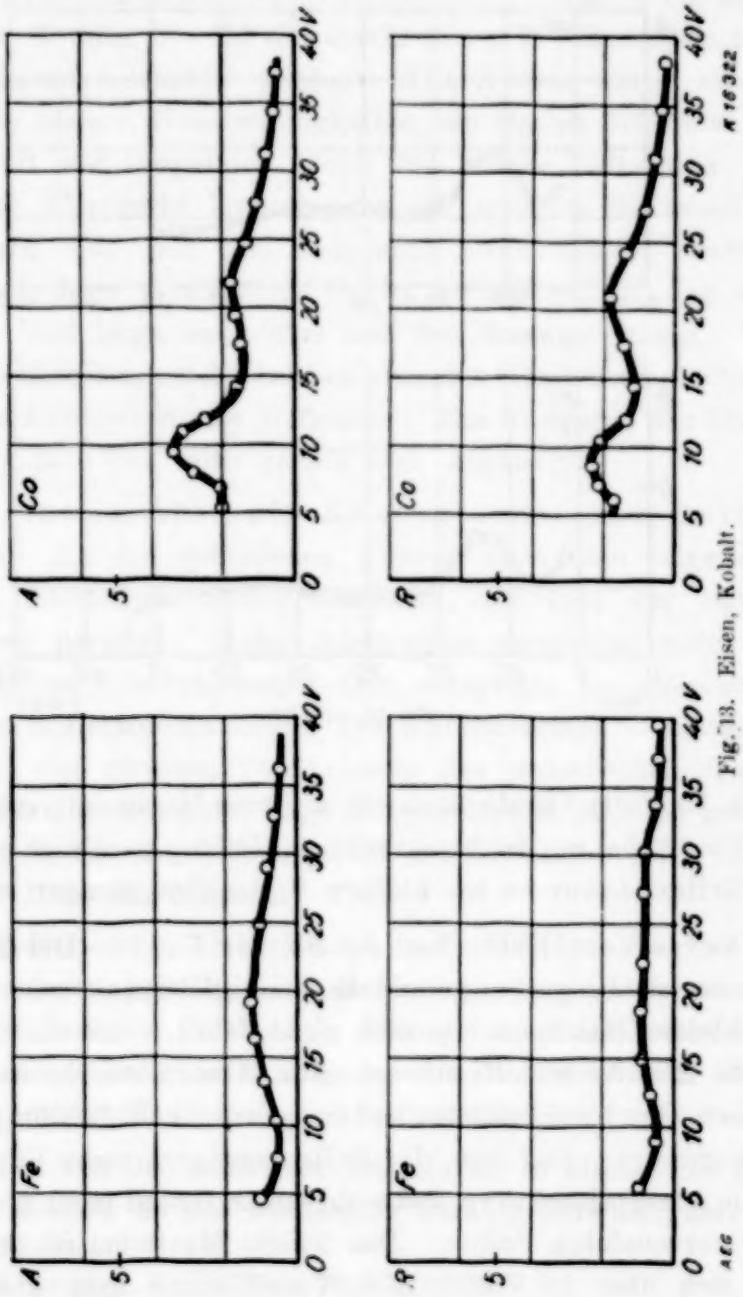


Fig. 13. Eisen, Kobalt.

wachsender Ordnungszahl etwas nach größeren Voltgeschwindigkeiten. Das zweite hingegen scheint sich etwas nach kleinen Geschwindigkeiten zu verschieben.

e) Vierte Vertikalreihe. Sn, Pb. Fig. 9. Bei den untersuchten Elementen der vierten Vertikalreihe kann nur ein Maximum festgestellt werden, das mit wachsender Ordnungszahl etwas nach kleineren Geschwindigkeiten wandert. Im steilen Anstieg bei kleinen Voltzahlen

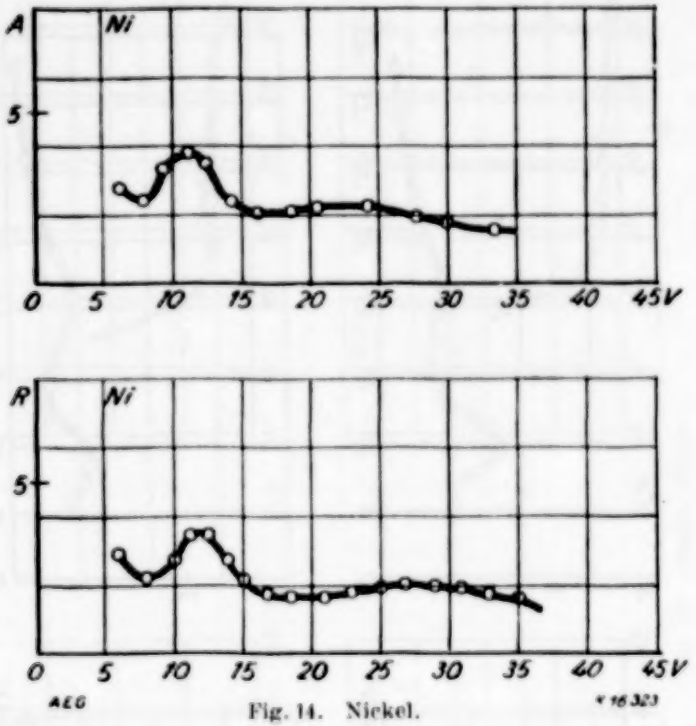


Fig. 14. Nickel.

(unterhalb 15 Volt) könnte noch ein weiteres Maximum verborgen liegen. Da die Oberfläche nur in beschränktem Umfang gereinigt werden kann, sind die Reflexionskurven bei kleinen Voltzahlen weniger steil.

f) Fünfte Vertikalreihe. As, Sb, Bi. Fig. 10. Die Kurven dieser Elemente weisen die größte gefundene Mannigfaltigkeit auf. Bei 10 Volt liegt ein kleines Maximum, das sich nicht deutlich mit der Ordnungszahl verschiebt. Bei As und Bi scheint es in Absorption im steilen Anstieg nach kleinen Geschwindigkeiten unterzugehen, in Reflexion jedoch ist es deutlich angezeigt. Daß hier die Reflexionskurve mehr Einzelheiten ergibt als die Absorptionskurve, hat wohl seinen Grund in zu großer Schichtdicke der verwendeten Folien. Das zweite Maximum ist sehr flach und erstreckt sich über 10 Volt. Eine Verschiebung nach kleineren Volt-

zahlen mit wachsender Ordnungszahl ist deutlich festzustellen und dieselbe Verschiebung, nur weniger stark, zeigt auch das dritte Maximum.

g) Sechste Vertikalreihe. Se, Te. Fig. 11. Die Metalloide Selen (rot) und Tellur zeigen zwei Maxima, die sich mit der Ordnungszahl kaum verschieben. Der Anstieg nach kleinen Geschwindigkeiten ist sehr steil. Beide Elemente können in sehr dünnen Folien hergestellt werden, während Schwefelfolien stets gerissen sind.

h) Sechste bis achte Vertikalreihe. Cr, Mg, Fe, Co, Ni. Fig. 12 bis 14. Diese Metalle, obwohl sie verschiedenen Vertikalreihen angehören, sollen gemeinsam behandelt werden. Alle Kurven haben einen steilen Anstieg nach kleinen Geschwindigkeiten, ein flaches Maximum zwischen 20 bis 30 Volt und langsamen Abfall für höhere Voltzahlen. Für die Elemente der Eisenreihe kommt noch ein weiteres Maximum bei etwa 10 Volt hinzu, das sich mit steigender Ordnungszahl deutlich nach größeren Voltzahlen verschiebt. Es ist wahrscheinlich, daß es bei Fe unterhalb 5 Volt liegt und daher sich der Messung entzog. Von allen untersuchten Metallen hat Fe bei den kleinsten Geschwindigkeiten (5 Volt) die geringste Absorption bzw. Reflexion. Ein Ansteigen der Absorptionskurve unterhalb 5 Volt wird gerade noch angezeigt.

6. Überblick über die Absorptions- und Reflexionsmessungen. An den gefundenen Kurven kann man folgende Gesetzmäßigkeiten feststellen: Absorption und Reflexion der untersuchten Metalle gehen parallel. Guter Absorption entspricht gute Reflexion Einem selektiven Absorptionsmaximum entspricht bei gleicher Voltlage ein selektives Reflexionsmaximum. Der Kurvenverlauf ist charakteristisch für Elemente der gleichen Vertikalreihe des periodischen Systems. In einer Vertikalreihe weist die Lage entsprechender Maxima gesetzmäßige Verschiebungen mit der Ordnungszahl des Elementes auf. Das gleiche gilt von der Höhe der Maxima.

Alle gefundenen Absorptions- und Reflexionsmaxima sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Maxima sind nach steigender Voltzahl numeriert. A bedeutet Voltlage in Absorption, R in Reflexion. Cr und Mn sind in die Tabelle nicht aufgenommen, da bei diesen Metallen ein scharf ausgeprägtes Maximum nicht festzustellen ist.

Sieht man von den selektiven Maxima ab, so nimmt die Absorption und Reflexion stark ab mit wachsender Strahlgeschwindigkeit*. Es ist

* S. a. A. Becker, Ann. d. Phys. 78, 264, 1925.

unwahrscheinlich, daß eine größere Durchlässigkeit der Metalle für sehr langsame Elektronen besteht.

Tabelle 1. Selektive Absorptions- und Reflexionsmaxima.

Element	Max. I		Max. II		Max. III	
	A	*R*	*A*	*R*	*A*	*R*
Be	12,5	12	22	21	—	—
Cu	12	13	—	—	—	—
Ag	12	12,5	—	—	—	—
Au	13	15	—	—	—	—
Mg	?	?	23	24	—	—
Zn	7,5	?	24	24	—	—
Cd	12	11	31	30	—	—
Al	13	12	26	25	—	—
Tl	12	10	23	21	—	—
Sn	32	29	—	—	—	—
Pb	26	26	—	—	—	—
As	?	8	22	21	35	33
Sb	11	11	20	21	31	33
Bi	?	9	18	17	30	30
Se	19	18	33	34	—	—
Te	14	16	26	30	—	—
Fe	?	?	19	(20)	—	—
Co	10	8	22	21	—	—
Ni	12	12	24	26	—	—

7. Zur Deutung der Ergebnisse. Die gefundenen selektiven Absorptionsmaxima erinnern unmittelbar an die Wirkungsquerschnittskurven des Ramsauereffekts an Gasen. Handelt es sich hier um das Auftreten selektiver Absorptionsgebiete der Metallatome, so würde die Erklärung der Kurven mit einer Erklärung der Wirkungsquerschnittskurven zusammenfallen. Man könnte also mit dieser Methode zu neuen Aussagen über Atomfelder kommen. Experimentell besteht gegenüber Wirkungsquerschnittsmessungen der große Unterschied, daß hier die Elektronen nur in einem ganz bestimmten, wohlbegrenzten Raumvolumen, gegeben durch die Schichtdicke und die Folienfläche, mit den Metallatomen in Wechselwirkung treten können, während dort ein großes Gasvolumen, meist das Volumen zwischen einer Apparaturblende und dem Auffangekäfig wirksam ist. Wollte man die hier durchgeführten Versuche auf Gase übertragen, so müßte man den Elektronenstrahl etwa durch einen senkrecht dazu verlaufenden Atomstrahl hindurchschießen.

Daß bei den Absorptionskurven die äußeren Atomelektronen eine wesentliche Rolle spielen, erkennt man daran, daß Metalle der gleichen Vertikalreihe des periodischen Systems gleichen Kurventypus haben und daß die Absorptionserscheinungen verwickelter werden, wenn man zu höheren Vertikalreihen übergeht. So haben die Elemente der Kupferreihe ein Maximum, die der Magnesiumreihe zwei Maxima, die der Arsenreihe drei Maxima, und es ist möglich, daß die Kurven der Elemente Cr, Mn und der Eisenreihe in eine größere Anzahl einzelner Maxima zerfallen, die sich aber gegenseitig überdecken und daher nicht mehr beobachtet werden können.

Zweifellos wird das Metallgitter die Ausbildung der Maxima beeinflussen, sei es, daß die Maxima in ihrer Voltlage verschoben werden, sei es, daß eine Verbreiterung der Maxima durch Gitterkräfte auftritt. Die Verhältnisse werden ähnlich sein wie bei der Absorption des Lichtes durch gasförmige und feste Körper, z. B. durch gasförmiges und festes Jod. Die Absorptionsbanden des festen Jods sind von R. Hilsch und R. Pohl* ausgemessen worden. Diese Absorptionsbanden lassen sich mit großer Wahrscheinlichkeit den äußeren Dispersionselektronen des Jodatoms zuordnen. Es scheint sehr wohl möglich, daß man es in den hier gefundenen Absorptionskurven mit entsprechenden Banden zu tun hat. Es wären dann hier die Absorptionsbanden der äußeren Dispersionselektronen der Metallatome wiedergefunden worden mit Elektronen als Versuchssonden. Lichtquanten oder Elektronen würden also in analoger Weise Auskunft geben über die Beschaffenheit der äußeren Elektronenhülle. Das Metallgitter kann eine Verlagerung in der Voltlage dieser Banden bedingen, die für Licht und Elektronen verschieden sein kann.

Trifft diese Erklärung zu, so müßte man die mit Elektronensonden gefundenen Banden mit Licht der entsprechenden Energie wiederfinden. Den Elektronen der hier verwendeten Geschwindigkeit entspricht Licht im Vakuumultraviolett. Es sind daher Versuche in Angriff genommen, im Vakuumspektrographen Absorptionsmessungen an dünnen Metallfolien durchzuführen.

Die hier unter Hervorhebung der Absorption durchgeführten Überlegungen gelten in gleicher Weise für die Reflexion. Die Übereinstimmung in der Voltlage von Absorption und Reflexion steht in unmittelbarer

* ZS. f. Phys. **48**, 384, 1928.

Parallele zur Ausmessung der Absorptions- und Reflexionskurven mit Licht. Die Elektronen des Atoms reagieren auf Licht- und Elektronensonden qualitativ in gleicher Weise. Ausschlaggebend scheint der Energiewert zu sein, dem das Absorptionsgebiet im Atom entspricht.

Daß die selektiven Absorptions- und Reflexionsmaxima nicht als Beugungsmaxima erklärt werden können, schließt die Versuchsanordnung aus. Die selektiven Stellen würden sonst dem Beugungswinkel 0^0 zugehören.

8. Zusammenfassung siehe unter der Überschrift.

Berlin-Reinickendorf, 6. September 1929.

Über Totalreflexion langwelliger Röntgenstrahlung.

Von **M. Schön** in München.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 21. August 1929.)

Beschreibung einer Apparatur, die es ermöglicht, mit geringen Intensitäten Totalreflexionsaufnahmen im langwelligen Röntgengebiet zu machen. — Zwischen 3 und 13 Å wird die Totalreflexion an Spiegeln aus Glas, Diamant, Quarz und Aluminium untersucht. — Die gemessenen Grenzwinkel der Totalreflexion stimmen im Bereich normaler Dispersion mit den aus der Drude-Lorentzschen Theorie berechneten überein. Im Gebiet der *K*-Kante von Al wird anomale Dispersion gefunden. — Der Schwärzungsverlauf an der Grenze der Totalreflexion ist bei weichen Röntgenstrahlen in qualitativer Übereinstimmung mit den Fresnelschen Reflexionsformeln.

Eine von Köhler* an medizinischen Röntgenbildern beobachtete Erscheinung — ein heller Streifen längs der Körperumrisse, der auf stark überbelichteten Kopien der Aufnahmen sichtbar wurde — suchte Einstein** durch Totalreflexion von Röntgenstrahlen zu erklären. Er stützte sich hierbei auf die Drude-Lorentzsche Dispersionstheorie, die im Röntgengebiet $n < 1$ und damit die Möglichkeit der Totalreflexion an der Grenze Luft—Materie ergibt.

Der experimentelle Nachweis der Totalreflexion von Röntgenstrahlen gelang als erstem A. H. Compton***. Er bestimmte die Grenzwinkel an Glas-, Silber- und Lackspiegeln für Strahlen der Wellenlänge $\lambda = 1{,}279$ Å.

Linnik und Laschkarew**** führten Messungen des Grenzwinkels der Totalreflexion an Spiegeln aus Quarz, Kronglas, Flintglas, Kalkspat und Stahl aus mit der Cu K_α-Linie ($\lambda = 1{,}537$ Å).

Mit der Methode der Totalreflexion nahm Forster† Dispersionskurven auf für Glas, Silber und Kupfer in einem Wellenlängenbereich von 0,5 bis 2,3 Å. Da die *K*-Kante von Kupfer in seinem Meßbereich lag, konnte er seine Messungen auch auf Bestimmung anomaler Dispersion ausdehnen.

An der Fe *K*-Kante untersuchte Prins†† die Dispersion von Eisen in einem Wellenlängengebiet von 1,538 bis 1,934 Å.

Zum Verständnis der Ergebnisse dieser Arbeiten muß auf folgende Beziehungen hingewiesen werden.

---

* A. Köhler, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **24**, 236, 1916.
** A. Einstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 80, 1918.
*** A. H. Compton, Phil. Mag. **45**, 1121, 1923.
**** W. Linnik und W. Laschkarew, ZS. f. Phys. **38**, 659, 1926.
† R. Forster, Helv. phys. acta **1**, 18, 1927.
†† J. A. Prins, ZS. f. Phys. **47**, 479, 1928.

Bezeichnen wir allgemein mit φ die Glanzwinkel, d. h. die Winkel zwischen einfallenden Strahlen und der Reflexionsebene, dann hängt der Totalreflexionswinkel φ_m mit dem Brechungsindex $n = 1 - \delta$ zusammen durch die Gleichung

$$\sin \varphi_m = \sqrt{2\delta}, \quad \text{für } \delta \ll 1 \tag{1}$$

wo δ die Abweichung des Brechungsindex von 1 bezeichnet. Für δ gibt die Drude-Lorentzsche Dispersionsformel:

$$\delta = \frac{2\pi e^2}{m} \sum \frac{N_i (\omega^2 - \omega_i^2)}{(\omega^2 - \omega_i^2)^2 + k^2 \omega^2}. \tag{2}$$

Hier bedeuten:

N_i Zahl der Oszillatoren der Frequenz ω_i in der Volumeneinheit,

ω Frequenz der einfallenden Strahlen,

k eine Dämpfungskonstante.

Im Bereich normaler Dispersion ($\omega \gg \omega_i$) geht (2) über in

$$\delta = \frac{e^2}{2\pi c^2 m} \cdot N \cdot \lambda^2. \tag{3}$$

Hieraus folgt unter Berücksichtigung von (1) für kleine Totalreflexionswinkel φ_m eine lineare Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Übereinstimmend ergeben die erwähnten Arbeiten, daß im Bereich normaler Dispersion und im Wellenlängengebiet zwischen 0,5 und 2,3 Å, in der sie durchgeführt wurden, die experimentellen Werte für die Grenzwinkel totaler Reflexion durch die Gleichung (3) gut wiedergegeben werden.

Forster fand bis in unmittelbare Nähe der Cu K-Kante dieses normale Verhalten der Dispersion. Beim Überschreiten der Kante stellte er lediglich eine sprunghafte Abnahme des Totalreflexionswinkels fest. Eine ausgesprochene Dispersionsanomalie konnte er dagegen nicht wahrnehmen.

Die Messungen von Prins an der Fe K-Kante reichen nicht soweit an die Kante heran, daß aus ihnen Schlüsse über die anomale Dispersion gezogen werden können.

Auf der anderen Seite ist eine anomale Dispersion der Röntgenstrahlen tatsächlich gefunden worden in einigen Arbeiten, in denen die Dispersion der Röntgenstrahlen nach anderen Methoden untersucht wurde. Aus den Abweichungen vom Braggschen Gesetz bei der Reflexion höherer Ordnungen am Glimmer fand Larsson* ein anomales Verhalten der

* A. Larsson, ZS. f. Phys. **35**, 401, 1926; **41**, 507, 1927.

Dispersion an der K-Kante von K ($\lambda = 3{,}43$ Å). Nach der gleichen Methode fand Hjalmar* Dispersionsanomalien an den K-Kanten von Ca ($\lambda = 3{,}06$ Å) und S ($\lambda = 5{,}01$ Å) bei Reflexion an Gips. Seine Dispersionskurve ist in qualitativer Übereinstimmung mit der von Kallmann und Mark entwickelten Theorie.

Ehrenberg und Mark** untersuchten die Dispersion mit der Methode der Verbreiterung der Spektrallinien. Bei Reflexion an Zn S fanden sie eine Anomalie an der K-Kante von Zn ($\lambda = 1{,}2967$ Å). Auch ihre Ergebnisse stimmen qualitativ mit der Theorie von Kallmann und Mark überein.

Es schien nun von Wichtigkeit zu sein, die bisherigen direkten Messungen des Grenzwinkels der Totalreflexion über einen größeren Wellenlängenbereich auszudehnen. Da bei leichtatomigen Stoffen die beiden K-Elektronen sich gegenüber den Elektronen der anderen Schalen stärker bemerkbar machen als bei den schweren Stoffen, war nämlich zu hoffen, daß bei Messungen im langwelligen Röntgengebiet, in dem die K-Kanten der leichtatomigen Stoffe liegen, die anomale Dispersion besser untersucht werden könne.

Apparatur. Zu Beginn der Arbeit stellte es sich heraus, daß wegen Intensitätsschwierigkeiten bei den zur Verfügung stehenden Hilfs-

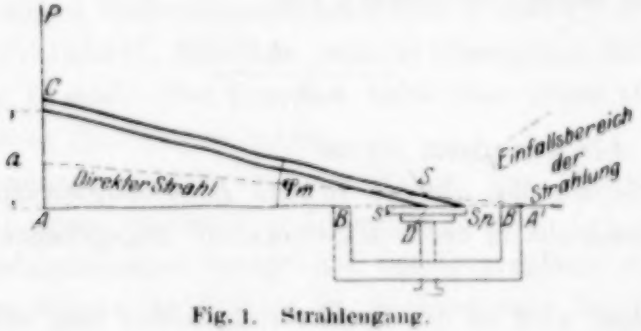


Fig. 1. Strahlengang.

mitteln auf eine Untersuchung mit homogener Strahlung zunächst verzichtet werden mußte. Als zweckmäßig ergab sich folgende Anordnung:

In einem Seemannschen Vakuumspektrographen*** nach der Schneidenmethode mit aufschraubbarem Philipsröntgenrohr wurde gegenüber der Schneide an Stelle des Kristalls der Spiegel angebracht. Der völlig im Vakuum verlaufende Strahlengang ist in Fig. 1 dargestellt.

---

* E. Hjalmar, Ann. d. Phys. **79**, 550, 1926.
** W. Ehrenberg und H. Mark, ZS. f. Phys. **38**, 129, 1926.
*** H. Seemann, Phys. ZS. **27**, 10, 1926.

Sie zeigt den um den Punkt D schwenkbaren Platten- und Kristallhalter. In breitem Öffnungswinkel fallen von der Antikathode die Röntgenstrahlen ein und treffen auf den Spiegel Sp. Dort werden die unter Winkeln $\varphi \leqq \varphi_m$ auftreffenden Strahlen totalreflektiert. Diese Strahlen schwärzen die photographische Platte AP in einem Streifen AC. Da die Fläche AA' sorgfältig plan geschliffen ist, entspricht die Schwärzung in A dem Winkel $\varphi = 0$.

Um aus der Schwärzungsbreite AC die wahre Schwärzungsbreite a zu erhalten, muß an AC wegen des Abstands der Schneide vom Spiegel $SD = b$ eine Korrektur angebracht werden. Es ist, wie man leicht sieht:

$$a = AC - b. \tag{4}$$

Aus a erhält man φ_m durch die Beziehung

$$\operatorname{tg} \varphi_m = \varphi_m = \frac{a}{AD}. \tag{5}$$

Bei sehr kleinem φ_m oder sehr kleiner Spiegelbreite kann die Korrektur kleiner sein, wenn nämlich der Spiegel selbst als Blende wirkt. Das ist der Fall, wenn

$$\varphi_m = \frac{a}{AD} < \frac{b}{s}. \tag{6}$$

Die Korrektur beträgt in diesem Falle

$$-\frac{s \,.\, AC}{AD + s}. \tag{7}$$

Der Abstand AD war gleich 30 cm.

Die Justierung des an der Brücke B befestigten Spiegels ist sehr einfach und geschieht in der von Seemann* angegebenen Weise wie die des Kristalls.

Der Spiegel wird an der Brücke festgekittet und, solange der Kitt noch plastisch ist, mit der Brücke, deren Anschlagsflächen gut gearbeitet sind, gegen eine Spiegelglasplatte gepreßt. Beim Einsetzen der Brücke wird er an der Fläche AA' zum Anschlag gebracht.

Die Justierung kann dadurch nachgeprüft werden, daß einerseits die Schwärzungsgrenze bei C dem Schwärzungsbeginn in A parallel sein muß. Anderseits muß eine Aufnahme mit dem um 180° gedrehten Spiegel (durch Umlegen der Brücke) die gleiche Schwärzungsbreite ergeben wie die mit dem Spiegel in gewöhnlicher Stellung.

---

* H. Seemann, a. a. O.

Ist nur die erste Bedingung erfüllt, die zweite jedoch nicht, dann kann die gesuchte Schwärzungsbreite als arithmetisches Mittel der beiden gemessenen Breiten bestimmt werden.

Die Apparatur gestattet auch die gleichzeitige Bestimmung der Totalreflexionsgrenzen verschiedener Strahlungen (siehe Fig. 1 d und e).

Als Strahlungsquelle wurde ein Philipsrohr für Ionenentladung verwendet, als Antikathodenmaterial teilweise feste Antikathoden aus verschiedenen Stoffen (Cu, W, Al, Mg), teils Substanzen in Pulverform auf festen Antikathoden (z. B. $CaCO_3$, $CaSO_4$, Si).

Im allgemeinen wurde mit der charakteristischen *K*-Strahlung gemessen.

Röntgenrohr und Spektrograph hatten gleiches Vakuum und wurden über die gleiche Leitung durch eine vierstufige Stahlpumpe evakuiert. Die Pumpleitung wurde zum Schutz gegen Dämpfe mit flüssiger Luft gekühlt.

Zum Schutz gegen optisches Licht wurde Blattaluminium von etwa 1 μ Dicke in den Strahlengang gebracht. Die Spannung lieferte ein Induktor, der mit einem Quecksilberstrahlunterbrecher betrieben wurde. Der hochgespannte Strom wurde durch ein Glühventilrohr gleichgerichtet.

Zu den Aufnahmen wurden Hauff-Röntgenplatten verwendet.

Um Ungleichheiten des Brennflecks auszugleichen, wurde der Spiegel- und Plattenhalter während der Aufnahmen um einige Grad geschwenkt.

Messungen. Die Messungen wurden an Glas, Quarz, Diamant und Aluminium in einem Wellenlängenbereich von 3 bis 13,3 Å durchgeführt.

Der von Steinheil, München, polierte Glasspiegel hatte eine Oberfläche von $9 \times 12\,mm^2$. Der Diamant hatte eine ebene Oberfläche von etwa einem halben Quadratzentimeter.

Als Quarzspiegel wurde eine kreisrunde, von Steinheil polierte Quarzplatte mit einem Radius von 15 mm benutzt.

Der Aluminiumspiegel wurde auf der Quarzplatte erhalten durch Explosion eines dünnen Al-Drahtes im Hochvakuum. Zu diesem Zwecke wurde die städtische Leitung von 110 Volt, mit 100 Amp. gesichert, über den Draht kurzgeschlossen. Der auf dem Glas erhaltene Al-Spiegel war undurchsichtig.

Fig. 1 a bis e zeigt die Kopien einiger Aufnahmen.

Die Aufnahmen a bis c wurden bei Reflexion verschiedener Strahlungen am Quarzspiegel erhalten.

Die Wellenlängen waren bei Aufnahme

a) Cu K_α, $\lambda = 1{,}537$ Å.
b) Si K_α, $\lambda = 7{,}11$ Å.
c) Mg K_α, $\lambda = 9{,}87$ Å.

Die Fig. 1 d und e bringen Beispiele von Aufnahmen, auf welchen gleichzeitig zwei Totalreflexionsgrenzen sichtbar sind, und zwar:
d) Reflexion von Ca K_α ($\lambda = 3{,}36$ Å) und S K_α ($\lambda = 5{,}36$ Å) an Diamant,
e) Reflexion von Al K_α ($\lambda = 8{,}32$ Å) und Na K_α ($\lambda = 11{,}88$ Å) an Glas.

Man sieht an den Bildern a bis c sehr schön die Zunahme der Schwärzungsbreite, d. h. des Winkelbereichs der Totalreflexion, mit größer

Fig. 1 a. Aufnahme der Totalreflexion von Cu K-Strahlung an Quarz.

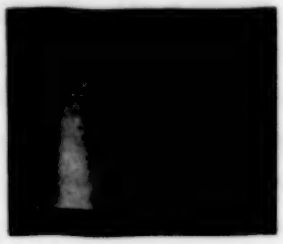


Fig. 1 b. Aufnahme der Totalreflexion von S K-Strahlung an Quarz.

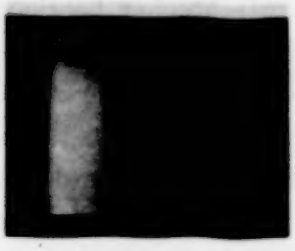


Fig. 1 c. Aufnahme der Totalreflexion von Mg K-Strahlung an Quarz.

Fig. 1 d. Gleichzeitige Aufnahme der Totalreflexion von Ca und S K-Strahlung an Diamant.

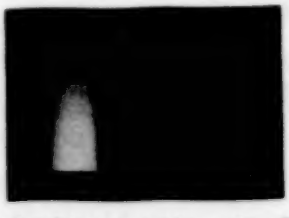


Fig. 1 e. Gleichzeitige Aufnahme der Totalreflexion von Al und Na K-Strahlung an Glas.

werdender Wellenlänge. Außerdem sieht man aber auch, daß mit größerem λ die Grenze unschärfer wird.

Diese Wellenlängenabhängigkeit der Schärfe der Grenze deutet auf einen Absorptionseffekt hin. Beobachtet wurde eine solche Unschärfe bereits von Linnik und Laschkarew* bei einer Aufnahme am Stahlspiegel mit $\lambda = 1{,}537$ Å. Als Absorptionseffekt wurde sie gedeutet von

* W. Linnik und W. Laschkarew, a. a. O.

Forster* und Prins**, die sie in ihrer Arbeit als abhängig von Wellenlänge und Atomgewicht fanden.

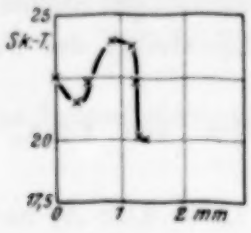


Fig. 2.
Schwärzungskurve bei Reflexion von Cu K-Strahlung an Quarz (mit dem Hartmannschen Photometer).

Fig. 2a. Registrieraufnahme der Schwärzung bei Reflexion von Cu K-Strahlung an Quarz.

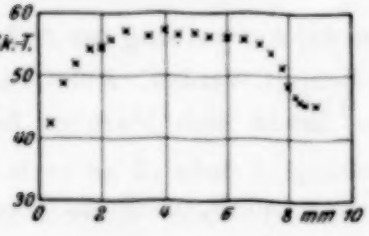


Fig. 3. Schwärzungskurve bei Reflexion von Al K-Strahlung an Diamant (mit dem Hartmannschen Photometer).

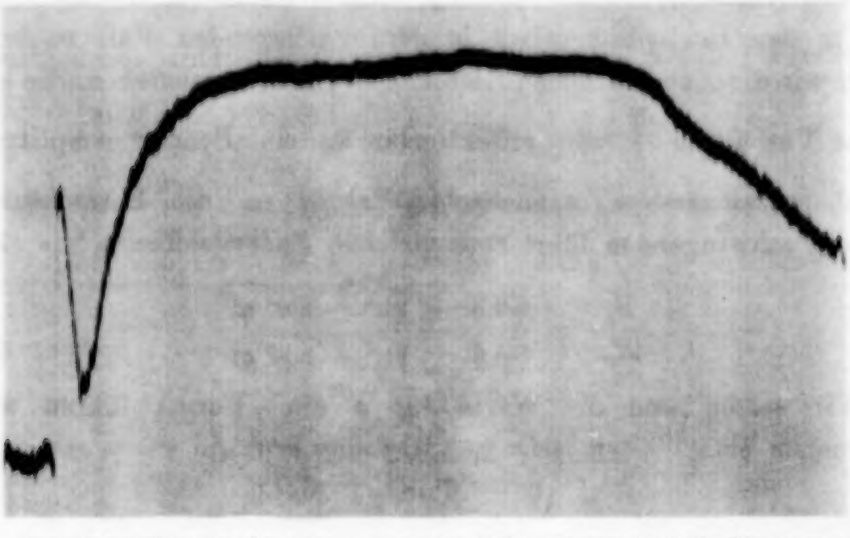


Fig. 3a. Registrieraufnahme der Schwärzung bei Reflexion von Al K-Strahlung an Diamant.

Da hierdurch die direkte Ausmessung der Schwärzungsbreite erschwert wird, wurden von den Aufnahmen photometrische Schwärzungskurven (Schwärzung in Abhängigkeit vom Reflexionswinkel) aufgenommen.

---

* R. Forster, a. a. O.
** J. A. Prins, a. a. O.

Fig. 2 und 3 stellen zwei mit dem Hartmannschen Photometer aufgenommene Schwärzungskurven dar. Als Abszissen sind die Schwärzungsbreiten in Millimetern, d. h. die Abstände der betreffenden Stellen vom Nullpunkt, als Ordinaten die Schwärzungen in Skalenteilen des Photometers eingetragen.

Fig. 2: Schwärzungskurve bei Reflexion von Cu K_α-Strahlung ($\lambda = 1{,}537$ Å) an Quarz.

Fig. 3: Reflexion von Al K_α-Strahlung ($\lambda = 8{,}32$ Å) an Diamant.

Zum Vergleich bringt Fig. 2a und 3a Schwärzungskurven derselben Aufnahmen, die mit dem neuen Registrierphotometer des Instituts aufgenommen wurden. Das Übersetzungsverhältnis des Instruments war 10 : 1.

Auswertung der Aufnahmen. Bei der Auswertung der Aufnahmen muß der Einfluß der Absorption berücksichtigt werden. Auf Grund der elektromagnetischen Theorie des Lichtes lassen sich hierüber folgende Aussagen machen.

Da es sich um absorbierende Medien handelt, muß ein komplexer Brechungsindex angesetzt werden:

$$n = 1 - \delta - i\beta, \tag{8}$$

wo β den Absorptionskoeffizienten μ für die Intensität enthält*.

Um den Intensitätsverlauf in dem vorliegenden Fall zu erhalten, müssen wir die Fresnelschen Reflexionsformeln heranziehen. Sie ergeben für das Verhältnis $\frac{R}{E}$ von reflektierter zu einfallender Amplitude bei parallel schwingendem magnetischen Vektor — die Betrachtung des senkrecht schwingenden führt zum gleichen Endergebnis —:

$$\frac{R_p}{E_p} = \frac{\sin\varphi + \sqrt{n^2 - \cos^2\varphi}}{\sin\varphi - \sqrt{n^2 - \cos^2\varphi}}. \tag{9}$$

Wir setzen nun die Werte für n ein. Ferner führen wir die Beziehungen ein:

$$\varphi = \varphi_m (1 + p)$$

und

$$k = \frac{\beta}{\varphi_m{}^2}.$$

* Es besteht zwischen β und μ folgende Beziehung: Eine im Medium mit dem Brechungsindex n fortschreitende Welle wird dargestellt durch:

$$A e^{i\omega\left(t - \frac{x n}{c}\right)} = A \cdot e^{-\frac{2\pi\beta}{\lambda} \cdot x} \cdot e^{i\omega\left(t - \frac{x(1-\delta)}{c}\right)}.$$

Dann erhalten wir nach leichter Rechnung, unter erlaubter Vernachlässigung Glieder höherer Ordnung:

$$\frac{R_p}{E_p} = \frac{1 + p + \sqrt{2p + p^2 - 2ik}}{1 + p - \sqrt{2p + p^2 - 2ik}}.$$

Für das Intensitätsverhältnis ergibt sich*

$$\frac{J_R}{J_E} = \left|\frac{R}{E}\right|^2$$

$$= \frac{(1+p)^2 + \sqrt{(2p+p^2)^2 + 4k^2} + 2(1+p)\sqrt[4]{(2p+p^2)^2 + 4k^2} \cdot \cos\frac{\varrho}{2}}{(1+p)_2 + \sqrt{(2p+p^2)^2 + 4k^2} - 2(1+p)\sqrt[4]{(2p+p^2)^2 + 4k^2} \cdot \cos\frac{\varrho}{2}}, \quad (10)$$

wo

$$\operatorname{tg}\varrho = \frac{-2k}{2p + p^2}.$$

ϱ liegt stets im 3. oder 4. Quadranten.

Der Bereich totaler Reflexion wird durch $-1 \leqq p \leqq 0$ gegeben.

In Fig. 4 ist die Gleichung (10) graphisch ausgewertet für verschiedene Werte von k**. Als Abszisse ist p, als Ordinate das Intensitätsverhältnis $\frac{J_R}{J_E}$ aufgetragen. An der Stelle $p = 0$, der Totalreflexionsgrenze, haben die verschiedenen Intensitätskurven ihren steilsten Abfall (Wendepunkt der Kurve).

Hier drückt $e^{-\frac{2\pi\beta}{\lambda}x}$ die Schwächung der Amplitude aus. Die Schwächung der Intensität wird dann beschrieben durch

$$e^{-\frac{4\pi\beta}{\lambda}x} = e^{-\mu x}.$$

Also gilt

$$\mu = \frac{4\pi\beta}{\lambda},$$

und nicht, wie in der Literatur manchmal angegeben wird:

$$\mu = \frac{2\pi\beta}{\lambda}.$$

* Diese Umrechnung wurde bereits von Forster in der zitierten Arbeit gegeben. Er hat sie aber nur für die nähere Umgebung der Kante durchgeführt. Da ihm außerdem bei der Durchführung der Rechnung ein Versehen unterlaufen ist, ist die von ihm schließlich angegebene Formel nicht zutreffend.

** Die Gleichung (10) kann nicht für größere k-Werte allgemein verwendet werden, da die Vernachlässigungen, die bei der Ableitung der Gleichung gemacht wurden, dann keine Gültigkeit haben. Es wurde nämlich vorausgesetzt, daß δ^2, β^2 und $\beta \cdot \delta$ gegen δ und β sehr klein sind.

Bei der Auswertung der experimentellen Schwärzungskurven können wir daher aus dieser Stelle steilsten Intensitätsabfalls die Totalreflexionsgrenze bestimmen. Da aber der Wendepunkt dieser Kurven nicht exakt festzustellen ist, weil seine Lage durch kleine Fehler beim Photometrieren stark verschoben werden kann, nehmen wir die Totalreflexionsgrenze in der Mitte des steileren Abfalls der Kurven an. Fig. 4 zeigt nämlich, daß mit einiger Genauigkeit der Wendepunkt der Kurven dort angenommen werden kann.

Einen Einwand könnte man noch insofern machen, als in dieser Arbeit ungefilterte charakteristische Strahlung verwendet wurde, und

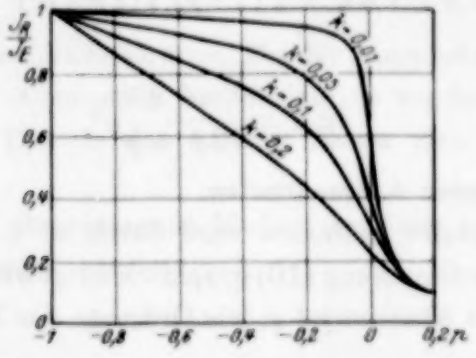


Fig. 4. Berechneter Intensitätsverlauf der Totalreflexion für verschiedene Werte von k.

deshalb die schwächeren Linien den Schwärzungsverlauf stören und das Ergebnis fälschen könnten.

Da in der Hauptsache mit der charakteristischen K-Strahlung gearbeitet wurde, können wir uns darauf beschränken, nach Gleichung (10) den Einfluß von K_β zu untersuchen. Nehmen wir das Intensitätsverhältnis $K_\alpha : K_\beta = 6 : 1$, dann stellt Fig. 5 den überlagerten Intensitätsverlauf beider Linien im Gebiet der Totalreflexion dar. Hierbei ist angenommen, daß die K_α und K_β entsprechenden Grenzwinkel um 6 % auseinanderliegen, wie es im Gebiet normaler Dispersion bei der K-Strahlung zwischen 6 und 10 Å etwa der Fall ist. Man sieht, daß K_β den Intensitätsverlauf nur wenig stört, da der K_β entsprechende Intensitätsabfall in den von K_α hineinfällt.

Wenn jedoch unter sonst gleichen Verhältnissen die beiden Grenzwinkel so weit auseinanderliegen, daß der Intensitätsabfall von K_β vor dem von K_α liegt, sollte sich K_β in den Photometerkurven bemerkbar machen (siehe Fig. 6). Dieser Fall könnte vielleicht bei einer Dispersionsanomalie an der K-Kante eintreten.

Die Grenzwinkel der totalen Reflexion wurden nun folgendermaßen bestimmt:

Von den einzelnen Aufnahmen wurden mit dem Hartmannschen Photometer Schwärzungskurven aufgenommen. In diesen lassen sich auf die oben angegebene Weise die den Grenzwinkeln entsprechenden Stellen ermitteln.

Bei den Aufnahmen an Diamant wurden außerdem die Schwärzungsbreiten direkt ausgemessen. Hierdurch sollte geprüft werden, ob das

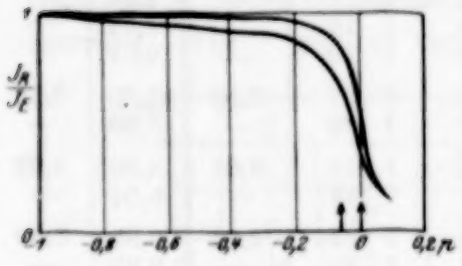


Fig. 5.
Berechneter Intensitätsverlauf der Totalreflexion bei Zusammenwirken von K_α- und K_β-Strahlung, wenn die diesen Linien entsprechenden Totalreflexionsgrenzen 6 % auseinanderliegen.

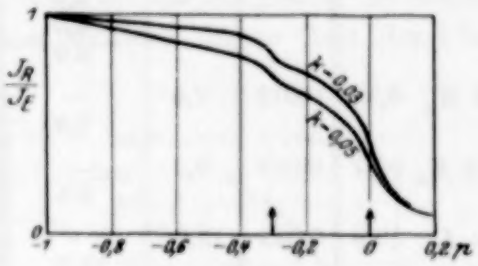


Fig. 6.
Berechneter Intensitätsverlauf der Totalreflexion, wenn die K_α und K_β entsprechenden Totalreflexionsgrenzen 30 % auseinanderliegen.

Auge von selbst auf den Punkt steilsten Intensitätsabfalls einstellt. Das scheint der Fall zu sein, wie die Übereinstimmung der Resultate zeigt.

In Tabelle 1 und 2 sind die Ergebnisse der Messungen an Glas und Diamant zusammengestellt.

Tabelle 1. Messungen an Glas.

Wellenlänge λ in Å	Schwärzungsbreite a mm	Grenzwinkel φ_m Bogenmaß $\varphi_m \cdot 10^2$	Grenzwinkel φ_m Winkelmaß	$\delta \cdot 10^4$
Si K_α 7,11	4,5	1,5	52′	1,12
	4,6	1,53	53	1,17
	4,6	1,53	53	1,17
	4,6	1,53	53	1,17
Al K_α 8,32	6,1	2,03	1°10	2,06
	6,25	2,08	1 11,5	2,16
Mg K_α 9,87	8,2	2,73	1 34	3,73

Wegen der unbekannten Zusammensetzung des Glases konnten die Messungen nicht mit theoretischen Werten verglichen werden.

Tabelle 2. Messungen an Diamant.

Wellenlänge λ in Å		k	Schwärzungsbreite a		Grenzwinkel φ_m			$\delta \cdot 10^4$	
					gem.		ber.		
			direkt	Hartmann	Bogenmaß $\varphi_m \cdot 10^2$	Winkelmaß	$\varphi_m \cdot 10^2$	gem.	ber.
Ca K_α	3,36	0,002	3,2	—	1,07	36′	1,04	0,57	0,54
S K_α	5,36	0,006	5,1	—	1,70	59	1,65	1,44	1,36
				5,05	1,68	58	—	1,41	—
Si K_α	7,11	0,01	6,7	—	2,23	1° 17	2,20	2,54	2,42
				6,7	2,23	1 17	—	2,54	—
				6,9	2,30	1 19	—	2,64	—
				6,9	2,30	1 19	—	2,64	—
Al K_α	8,32	0,013	7,6	—	2,53	1 27	2,56	3,20	3,28
				7,8	2,60	1 29	—	3,30	—
Mg K_α	9,87	0,017	9,4	—	3,13	1 48	3,04	4,90	4,62
				9,5	3,17	1 49	—	5,04	—
Cu L	13,3	0,022	12,6	—	4,20	2 24	4,10	8,85	8,40
				12,7	4,23	2 25	—	8,95	—
				12,5	4,17	2 23	—	8,67	—

Am Diamanten wurden die Grenzwinkel der Totalreflexion in einem Wellenlängenbereich von 3,36 bis 13,3 Å festgestellt.

Die in Kolonne 2 der Tabelle eingetragenen k-Werte wurden aus Absorptionskoeffizienten berechnet, deren Werte durch Extrapolation aus den Jönssonschen* Absorptionsmessungen an Al im langwelligen Röntgengebiet erhalten wurden. Die theoretischen Werte für δ und φ_m wurden aus der Drude-Lorentzschen Formel (Gleichung 3) errechnet.

Die graphische Darstellung in Fig. 7 gibt das Ergebnis. Die ausgezogene Kurve ist nach Gleichung (3) berechnet. Die Kreuze stellen die gemessenen Werte dar. Als Abszissen sind die Wellenlängen, als Ordinaten in 100facher Überhöhung die Grenzwinkel der Totalreflexion eingetragen. Die gemessenen Werte liegen fast exakt auf der Geraden, die sich nach der Theorie für den Bereich normaler Dispersion ergibt.

Bei Quarz und Aluminium lagen Absorptionskanten im Meßbereich. Leider ist es nicht möglich, mit unzerlegter K-Strahlung in unmittelbarer Nähe dieser Kanten zu messen.

Am Quarzspiegel wurden deshalb die beiden W_M-Linien (W_{M_α} und W_{M_β}) verwendet.

* E. Jönsson, Diss. Uppsala 1928.

Die Wellenlängen sind *:

$$\text{Si } K\text{-Kante}: \lambda = 6{,}731 \text{ Å},$$
$$W_{M_\alpha}: \lambda = 6{,}75 \text{ Å},$$
$$W_{M_\beta}: \lambda = 6{,}95 \text{ Å}.$$

Da die Intensitäten von M_α und M_β nicht sehr verschieden sind, sollten sich beide Linien in den Schwärzungskurven bemerkbar machen.

Fig. 8 gibt die Photometerkurve wieder. Da zunächst nur ein stärkerer Intensitätsabfall (zwischen 5 und 5,5 mm) zu sehen war, wurde diese Stelle an verschiedenen Tagen etwa 50 mal sorgfältig durchphotometriert. Fig. 9 gibt in vergrößertem Maßstab diesen Teil der Photometerkurve. Er zeigt eine Feinstruktur, die man vielleicht den beiden Linien W_{M_α} und W_{M_β} zuschreiben kann.

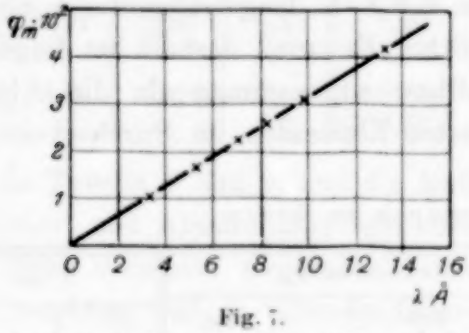


Fig. 7.
Meßergebnisse an Diamant. Die ausgezogene Kurve ist nach Gleichung (3) berechnet.

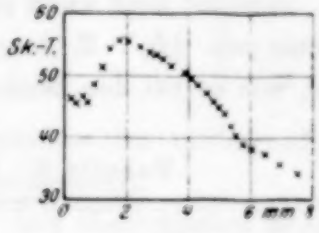


Fig. 8.
Schwärzungskurve bei Totalreflexion von W_M-Strahlung an Quarz.

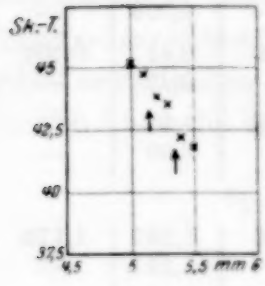


Fig. 9.
Stark vergrößerter Teil der Fig. 8. Die durch die Pfeile angezeigten stärkeren Abfälle rühren möglicherweise von W_{M_α} und W_{M_β} her.

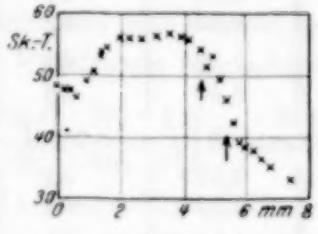


Fig. 10.
Schwärzungskurve bei Totalreflexion von Si K-Strahlung an Quarz.

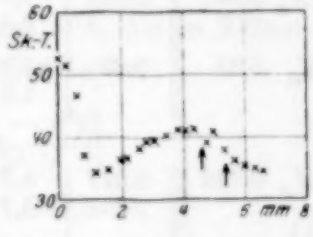


Fig. 11.
Schwärzungskurve bei Totalreflexion von Al K-Strahlung an Al.

Vielleicht lassen sich auch aus den Aufnahmen mit Si K-Strahlung an Quarz bzw. mit Al K-Strahlung an Aluminium die der K_β-Linie

* Wellenlängen nach A. E. Lindh, Phys. ZS. **28**, 24, 93, 1927.

entsprechenden Grenzen bestimmen. Denn in beiden Fällen zeigt sich an sämtlichen diesbezüglichen Aufnahmen vor dem von K_α stammenden Intensitätsabfall ein Einschnitt (siehe Fig. 10 und 11), der vielleicht K_β zugeschrieben werden kann. Da das jedoch sehr unsicher ist, sei auf die so erhaltenen Werte kein besonderes Gewicht gelegt.

An dieser Stelle sei noch bemerkt, daß die in der Literatur für die K-Kante und die K_β-Linie angegebenen Wellenlängen zum Teil nicht zuverlässig sind. Nach Siegbahn* und Lindh** wäre z. B. für Aluminium:

$$\text{Al } K\text{-Kante}: \lambda = 7{,}947 \text{ Å},$$
$$\text{Al } K_\beta : \lambda = 7{,}9405 \text{ Å},$$

d. h. die Absorptionsgrenze soll um 6,5 X-E. langwelliger sein als die K_β-Linie. Das ist aber nicht möglich. Es wird deshalb im folgenden die K_β-Linie um 15 X-E. langwelliger angenommen als die Absorptionskante, wie es bei den benachbarten Elementen im Durchschnitt der Fall ist.

Tabelle 3. Mesungen an Quarz.

Wellenlänge λ in Å	k	a mm	Grenzwinkel φ_m gem. Bogenmaß $\varphi_m \cdot 10^2$	gem. Winkelmaß	ber. φ_m	$\delta \cdot 10^4$ gem.	ber.
Cu K_α 1,537	0,006	1,3	0,43	15′	0,41	0,093	0,0834
		1,3	0,43	15	—	0,093	—
Ca K_α 3,36	0,017	2,7	0,90	31	0,90	0,41	0,401
		2,8	0,93	32	—	0,43	—
S K_α 5,36	0,06	4,3	1,43	49	1,40	1,02	0,98
		4,2	1,40	48	—	0,98	—
			K-Kante Si: $\lambda = 6{,}731$ Å				
Si K_β 6,739	0,017	4,7	1,57?	54′	1,53	1,23?	1,175
		4,7	1,57?	54	—	1,23?	—
W M_β 6,75		5,15	1,72	59	1,58	1,48	1,24
W M_α 6,95		5,35	1,78	1° 01	1,74	1,59	1,52
Si K_α 7,11	0,021	5,4	1,80	1 02	1,77	1,62	1,58
		5,5	1,83	1 03	—	1,67	—
Al K_α 8,32	0,028	6,2	2,07	1 11	2,12	2,14	2,26
		6,5	2,17	1 17	—	2,35	—
Mg K_α 9,87	0,034	7,9	2,63	1 31	2,54	3,46	3,23
		7,9	2,63	1 31	—	3,46	—
Cu L 13,3	0,05	10,0	3,33	1 55	3,44	5,52	5,93

* M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, Berlin 1924, S. 101 u. 131.
** A. E. Lindh, a. a. O.

Tabelle 4. Messungen an Aluminium.

Wellenlänge λ in Å	k	a mm	Grenzwinkel φ_m gem. Bogenmaß $\varphi_m \cdot 10^2$	gem. Winkelmaß	ber. $\varphi_m \cdot 10^2$	$\delta \cdot 10^4$ gem.	ber.
Ca K_α 3,36	0,05	2,4	0,80	28′	0,87	0,32	0,38
S K_α 5,36	0,11	4,0	1,33	46	1,37	0,89	0,94
Si K_α 7,11	0,2	4,9	1,63	57	1,71	1,32	1,46
K-Kante Al: $\lambda = 7{,}947$ Å							
Al K_β	0,02	4,7	1,57?	54′	1,34	1,23?	0,90
		4,7	1,57?	54	—	1,23?	—
		4,8	1,60?	55	—	1,28?	—
Al K_α 8,32	0,02	5,4	1,80	1° 02	1,81	1,62	1,63
		5,6	1,87	1 04	—	1,73	—
Mg K_α 9,87	0,025	7,1	2,37	1 22	2,36	2,80	2,78
		7,0	2,33	1 20	—	2,72	—

In Tabelle 3 und 4 sind die Meßergebnisse der vorliegenden Arbeit am Quarz- und Aluminiumspiegel zusammengestellt.

Beim Vergleich dieser Meßresultate mit theoretischen Werten muß man beachten, daß die Drude-Lorentzsche Formel die anomale Dispersion im Röntgengebiet nicht exakt wiedergeben kann, weil die Absorptionskanten im Röntgengebiet sich wesentlich von optischen Absorptionslinien unterscheiden. Kallmann und Mark* haben die Drude-Lorentzsche Dispersionsformel den Verhältnissen im Röntgengebiet anzugleichen versucht und eine Formel aufgestellt, die in Näherung für die Anomalie der K-Elektronen folgendermaßen lautet:

$$\left.\begin{aligned} \delta_k &= \frac{2\pi e^2}{m} \cdot \frac{N_k}{\omega_k^2} \cdot \frac{1}{x^2}\left[1 + \frac{\ln(1-x^2)}{x^2}\right]; \\ &\text{für } x < 1\text{: langwellige Seite der } K\text{-Kante,} \end{aligned}\right\}$$
$$\left.\begin{aligned} \delta_k &= \frac{2\pi e^2}{m} \cdot \frac{N_k}{\omega_k^2} \cdot \frac{1}{x^2}\left[1 + \frac{\ln(x^2-1)}{x^2}\right]; \\ &\text{für } x > 1\text{: kurzwellige Seite der } K\text{-Kante,} \end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

wo

$$x = \frac{\omega}{\omega_k}.$$

Nach den Untersuchungen von Prins**, die durch theoretische Überlegungen von H. A. Kramers und L. de Kronig*** ihre Er-

* H. Kallmann und H. Mark, Ann. d. Phys. **82**, 585, 1927.

** J. A. Prins, a. a. O.

*** H. A. Kramers und L. de Kronig, ZS. f. Phys. **48**, 174, 1928.

klärung finden, muß für N_k der Wert 1,3 eingesetzt werden. (N_k bedeutet dann die Stärke der K-Resonatoren.)

In Fig. 12 und 13 sind die Meßergebnisse an Quarz und Aluminium graphisch dargestellt. Die ausgezogenen Kurven sind nach Gleichung (11) berechnet. Die Kreuze bezeichnen die gemessenen Werte. Mit einem Kreis sind die unsicheren Werte der beiden K_β-Linien von Silicium bzw. Aluminium eingetragen.

Im Gebiet normaler Dispersion stimmen die experimentellen Werte mit den theoretischen sehr gut überein. In Fig. 13 (Al) ist die Übereinstimmung auch in Nähe der Kante noch recht befriedigend. Bei den

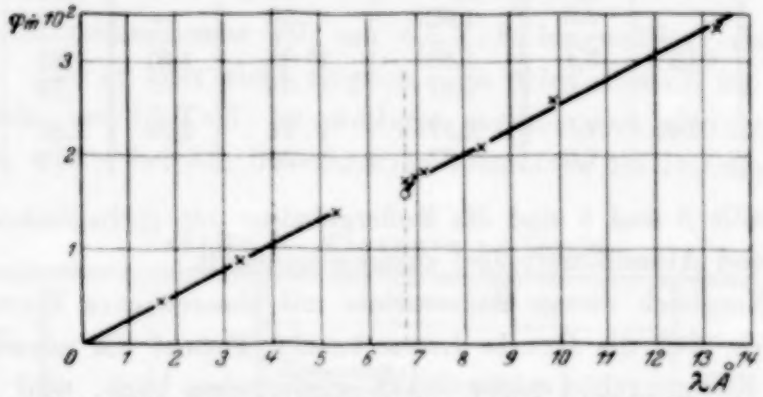


Fig. 12. Meßergebnisse am Quarzspiegel, der mit ○ bezeichnete Wert ist unsicher. Die ausgezogene Kurve ist nach Kallmann und Mark berechnet.

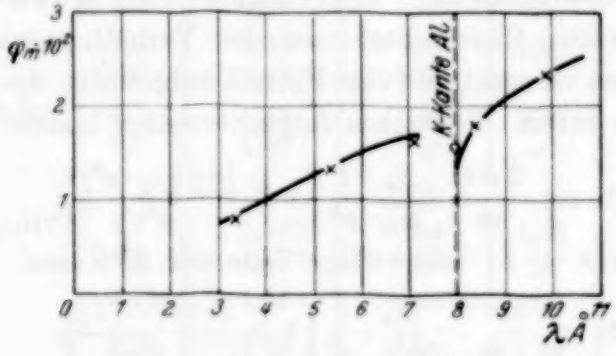


Fig. 13. Meßergebnisse am Al-Spiegel. Die ausgezogene Kurve ist nach Kallmann und Mark berechnet.

Messungen an Quarz (Fig. 12) macht sich zwar unmittelbar an der langwelligen Seite der Absorptionsgrenze eine Abweichung von dem berechneten Kurvenverlauf bemerkbar; die betreffenden Messungen (mit M_α und M_β von W, s. oben) sind aber gerade die am wenigsten zuverlässigen.

Da anderseits auch die Zahl der Messungen an Al nur gering ist, lassen sich auf Grund dieser Arbeit leider keine sicheren Aussagen über

das anomale Verhalten der Dispersion an einer Absorptionskante machen. Ich hoffe jedoch, die Untersuchungen mit homogener Strahlung fortsetzen und vervollständigen zu können.

Die Meßgenauigkeit kann bei Aufnahmen mit K_α-Strahlung zu 3 % angenommen werden.

Es sei noch auf eine andere Erscheinung an den Aufnahmen hingewiesen, die für die Auswertung der Photometerkurven von Bedeutung ist. Neben der Schwärzung durch den direkten Strahl ist in den Photometerkurven ein starker Schwärzungsabfall zu sehen, dem ein allmählicher Schwärzungsanstieg folgt (siehe Fig. 14 und 15).

Der Schwärzungsabfall ist durch den Reflexionsspiegel, der bei kleinen Reflexionswinkeln (s. oben) als Blende wirkt, hervorgerufen.

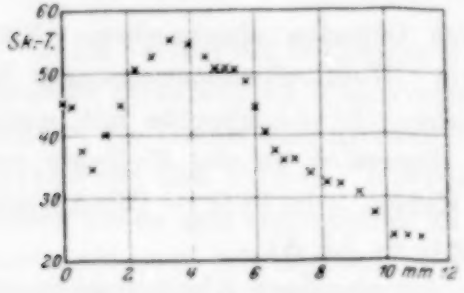


Fig. 14.

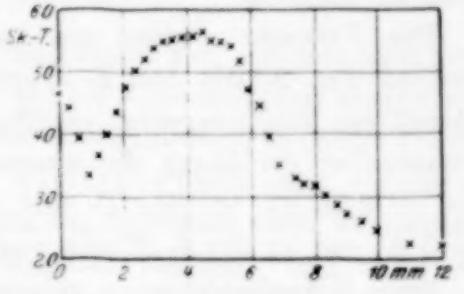


Fig. 15.

Fig. 14 und 15 zeigen sehr schön den linearen Anstieg der Schwärzung zwischen Skalenteil 38 und 50 neben der Schwärzung durch den direkten Strahl.

Aus dem Schwärzungsanstieg lassen sich gewisse Rückschlüsse ziehen auf den Zusammenhang zwischen Schwärzung und Intensität der Strahlung. Eine einfache geometrische Überlegung zeigt, daß die auf die Platte fallende Intensität linear mit dem Reflexionswinkel ansteigt bis zu dem Punkt, von dem an die Blendenöffnung durch den Schneidenabstand gegeben wird.

Der Schwärzungsanstieg in den Photometerkurven (s. Fig. 14 und 15) ist zwischen den Schwärzungen 30 bis 50 (in Skalenteilen des Photometers, entsprechend 0,5 bis 1,2 absoluter Schwärzung) linear. Da anderseits die Eichkurve des Photometers in diesem Bereich lineare Abhängigkeit zwischen Skalenteilen und absoluter Schwärzung zeigt, können wir schließen, daß im Bereich der absoluten Schwärzungen 0,5 und 1,2 innerhalb der Meßgenauigkeit Proportionalität herrscht zwischen Schwärzung und Strahlungsintensität. Dieses Ergebnis, das mit den systematischen Schwärzungsmessungen im Röntgengebiet* übereinstimmt, recht-

* Siehe z. B. W. Friedrich und P. P. Koch, Ann. d. Phys. **45**, 399, 1914.

fertigt also die bei der Auswertung der Aufnahmen gemachte Annahme, daß man die photometrischen Schwärzungskurven als Intensitätskurven auffassen kann.

Über die Gültigkeit der Fresnelschen Formeln im Röntgengebiet lassen sich auf Grund der vorliegenden Messungen keine quantitativen Aussagen machen. Ein Vergleich der experimentellen Photometerkurven mit den Kurven der Fig. 4 zeigt jedoch zum mindesten eine qualitative Übereinstimmung.

Erwähnt sei noch, daß die auf die oben angegebene Art hergestellten Aluminiumspiegel teilweise viel zu große Werte für die Grenzwinkel der Totalreflexion lieferten. Das bisher gesammelte Material genügt aber leider noch nicht, diesen merkwürdigen Befund in befriedigender Weise zu erklären.

Die Versuche wurden aus äußeren Gründen abgebrochen. Nach Abschluß der Arbeit hat E. Dershem* Totalreflexionsmessungen im langwelligen Röntgengebiet veröffentlicht. Er untersuchte mit monochromatischer Strahlung die anomale Dispersion an der K-Kante von Ca ($\lambda = 3{,}06$ Å), an den L- und M-Kanten von Pt ($\lambda \sim 0{,}8$ Å, bzw. $\lambda \sim 5$ Å) und an der L-Kante von Ag ($\lambda \sim 3{,}5$ Å).

Seine Dispersionskurven zeigen an den einzelnen Absorptionskanten beträchtliche Dispersionsanomalien. Da er jedoch den Einfluß der Absorption vernachlässigt, die bei den von ihm untersuchten Stoffen um mehrere Zehnerpotenzen größer ist als bei den von mir untersuchten, können seine Ergebnisse nicht einwandfrei sein.

In der Tat zeigen seine Kurven, umgerechnet auf Grenzwinkel der Totalreflexion, in Gebieten normaler Dispersion keineswegs den zu erwartenden linearen Anstieg.

Die Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. W. Wien durchgeführt. Leider konnte er ihren Abschluß nicht mehr erleben. Für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stets förderndes Interesse sei Herrn Priv.-Dozent Dr. F. Kirchner herzlich gedankt.

Der Helmholtz-Gesellschaft ist das Institut für die Überlassung des Spektrographen zu Dank verpflichtet.

München, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1929.

---

* E. Dershem, Phys. Rev. **33**, 659, 1929.

Wasserversenkmessungen der durchdringenden Hesschen Strahlung.

Von **E. Steinke** in Königsberg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1929.)

Wasserversenkmessungen bis zu 50 m Tiefe (von der Grenze der Atmosphäre an gerechnet) mit einer selbstregistrierenden Apparatur mit bekanntem Restgang und unter Abschirmung eventueller radioaktiver Strahlung durch einen Bleipanzer ergeben eine ständige Abnahme des Absorptionskoeffizienten der durchdringenden Strahlung und weitere Beweise für ihre Inhomogenität. — Unterschiede in den Meßreihen verschiedener Autoren werden durch die Annahme verschiedener Spektralempfindlichkeit der einzelnen Meßapparaturen zu erklären versucht. — Es werden zu der Frage nach der Natur der durchdringenden Strahlung einige Bemerkungen gemacht.

I. Im Verlauf der bisherigen Untersuchungen über die durchdringende Hesssche Strahlung ist vom Verfasser auf die Notwendigkeit hingewiesen worden*, die damals vorliegenden Wasserversenkmessungen (Kolhörster, Myssowski und Tuwim, Büttner, Millikan) durch genauere und auf größere Tiefen sich erstreckende zu ergänzen, möglichst unter Verwendung einer Apparatur mit kleinem, wohlbekannten Restgang und unter Abschirmung eventuell vorhandener radioaktiver Verunreinigungen des Wassers durch entsprechende Panzerung. Im folgenden soll über die Durchführung dieser Versuche berichtet werden**.

Als Meßapparatur kam die aus den Schweizer Gebirgsmessungen bekannte und in der vorjährigen Arbeit beschriebene Hochdruckionisationsapparatur zur Verwendung***. Ihr „Restgang" war seinerzeit im Albulatunnel unter 1000 m Gestein und bei fast vollkommener Abschirmung der Gesteinsstrahlung durch 12 cm Eisen zu 0,20 J bestimmt worden. Durch diese Kenntnis war ein wesentlicher Vorteil gegenüber allen früheren Messungen erreicht, bei denen der Restgang nicht einwandfrei bestimmt worden war (siehe die Einwände des Verfassers gegen die Millikanschen Messungen)*.

Die Bewegung des Elektrometerfadens wurde photographisch registriert, und zwar war für die vorliegenden Versuche der Registrierteil der Apparatur so abgeändert worden, daß die Fadenstellungen von Stunde zu Stunde auf einer photographischen Platte festgehalten wurden, die ein

---

* E. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 672, 1928.

** Ein ganz kurzer Überblick wurde bereits auf der Höhenstrahlungsdebatte der Hamburger Naturforscherversammlung gegeben.

*** E. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 649, 1928.

kleiner Motor automatisch nach jedem Lichtkontakt um ein kleines Stück vorwärts trieb. Eine Schaltuhr bewirkte die nötigen Kontakte. Durch weitere von Hand aus gegebene Kontakte konnte dann außerdem die Elektrometerempfindlichkeit auf derselben Platte festgehalten werden.

Das Ionisationsgefäß war mit einem allseitig 7 cm dicken Bleipanzer umgeben, wodurch normale radioaktive Strahlung rechnerisch bis auf wenige Prozent fortgenommen wurde. Diese Apparatur mit Panzer befand sich in einem gußeisernen zylindrischen Gefäß von 12 mm Wandstärke und konnte so auf beliebige Tiefen hinabgelassen werden. Das Gesamtgewicht betrug etwa 400 kg.

Die elektrische Verbindung zwischen der Versenkapparatur und dem Schaltkasten und den Batterien geschah durch eine Reihe mehradriger Gummischlauchkabel. Als Batterien wurden kleine Akkumulatoren für den Motor, die Belichtungslampe und die notwendigen Relaisschaltungen benutzt, während für die Schneidenspannung des Elektrometers und die Netzspannung im Ionisationsgefäß zwei Anodenbatterien von je 100 Volt zur Verwendung kamen. Zur Vermeidung von Spannungsänderungen bei Temperaturschwankungen wurden diese in einen Kleppersack verschlossen und in etwa 1 m Wassertiefe versenkt.

Als geeignete Stelle für die Ausführung der Versenkmessungen kam einer der vielen masurischen Seen in Frage, welche Tiefen bis zu etwa 50 m aufweisen. Das große Gewicht der zu versenkenden Apparatur (400 kg) stellte aber solche erheblichen Anforderungen an den technischen Aufwand, daß eine sichere Durchführung der Messungen sich nur bei größtmöglicher Unterstützung durch die in Frage kommenden Behörden ermöglichen ließ. Diese wurde in großzügigster Weise gewährt und es ist meine Pflicht, auch an dieser Stelle dem Landeskultur- und Wasserbauamt Lötzen und der Festungskommandantur Lötzen für die überaus entgegenkommende Unterstützung zu danken, durch die die Messungen überhaupt erst ermöglicht wurden. Beide Behörden haben durch Stellung des gesamten umfangreichen technischen Hilfswerkzeugs (Prahm, Motorboot, Hilfspersonal usw.) und durch persönliche Hilfe mancher Herren die Messungen mit Rat und Tat in weitestgehendem Maße gefördert.

Nach entsprechenden Vorbereitungen wurden die Versenkmessungen im August/September 1928 zunächst im Löwentinsee bei Lötzen (bis 20 m Tiefe) und dann im Taltergewässer (bei Rhein, Ostpr.) durchgeführt. Die Messungen geschahen in der Weise, daß an der in Frage kommenden Seestelle ein 60 t-Prahm verankert wurde, von dem aus mit Hilfe eines Auslegers die Apparatur auf die gewünschte Tiefe herabgelassen wurde.

Dort blieb die Apparatur dann über 6 bis 24 Stunden hängen, während welcher Zeit die Stundenregistrierungen erfolgten. Während in geringen Tiefen ruhige See erforderlich war, um eine scharfe Fadenabbildung zu erhalten und Nullpunktsverlagerungen durch die Schiffsbewegung zu vermeiden, konnte in größeren Tiefen auch noch bei bewegter See registriert werden. Nur bei großem Wellengang mußten die Messungen unterbrochen werden.

Kurz vor Ausführung der Messungen wurde mir die Arbeit von Millikan und Cameron* bekannt, welche ihre bisherigen nur bis 16 m Versenktiefe reichenden Versuche bis auf etwa 60 m ausgedehnt hatten, unter gleichzeitiger wesentlicher Verbesserung ihrer Apparatur (ebenfalls Benutzung einer Druckionisationskammer). Ich habe meine Messungen trotzdem ausgeführt, weil die Millikanschen Messungen (Registrierungen?) mit einer nicht abgeschirmten Apparatur gemacht worden sind und der Restgang der Apparatur nicht bekannt war. Wie sehr gerade der letzte Umstand die Auswertung der Resultate beeinflußt, zeigt sich an den Millikanschen Versuchen selbst. Herr Millikan gibt in der Nature** für seine Versuchsapparatur einen Restgang von 2,6 J an (die Messungen in 57, 45 und 67,85 m Tiefe von der Grenze der Atmosphäre an gerechnet zeigten 2,62 bzw. 2,63 J an, also keine weitere Abnahme mehr). Unter Zugrundelegung dieses Restganges ergab die Abnahme der Höhenstrahlungsintensität einen kleinsten Absorptionskoeffizienten von $\mu = 0{,}1/\mathrm{m\,H_2O}$. Dieselben Versuche werden im Juni 1928* mit einem errechneten Restgang von 2,4 J durchgerechnet, welcher sich den Beobachtungen besser anpassen soll, und daraus ergeben sich dann nur noch etwa halb so große Absorptionskoeffizienten.

II. Die Ergebnisse der Versenkmessungen des Verfassers sind in Tabelle 1 enthalten und in Fig. 1 graphisch dargestellt. Es gelang, durch Versenken bis zu 38 m Tiefe = 48,9 m unter dem Beginn der Atmosphäre, die im Meeresniveau hinter 7 cm Blei und 12 mm Eisen noch in Stärke von 1,23 J vorhandene Höhenstrahlung bis auf 0,05 J = 4% zu absorbieren. Eine weitere Absorption war leider aus Mangel an größeren Tiefen nicht möglich.

In Fig. 2 sind die Messungen noch einmal dargestellt und zum Vergleich noch die Messungen von Millikan und Messungen des Verfassers in größerer Höhe mit eingezeichnet. Die oberste Kurve enthält

* R. A. Millikan und G. H. Cameron, Phys. Rev. **31**, 921, 1928.
** R. A. Millikan und G. H. Cameron, Nature, Januar 1928.

Tabelle 1.

Wasserversenkmessungen der durchdringenden Hessschen Strahlung. Apparatur hinter 7 cm Pb und 1,2 cm Fe (60 cm H_2O äquivalent gesetzt).

Versenktiefe m H_2O	Absorberdicke, von der Grenze der Atmosphäre gerechnet m H_2O	Gesamtionisation J	Eigengang J	Strahlungsintensität gleich Gesamtionisation abzügl. Eigengang
0	10,9	1,43	0,20	1,23
1,7	12,6	1,23	0,20	1,03
2,0	12,9	1,17	0,20	0,97
7	17,9	0,82	0,20	0,62
11	21,9	0,68	0,20	0,48
15	25,9	0,49 u. 0,52	0,20	0,30
20	30,9	0,39	0,20	0,19
26	36,9	0,32	0,20	0,12
32	42,9	0,28	0,20	0,08
38	48,9	0,23	0,20	0,03

die mit demselben Apparat ausgeführten vorjährigen Messungen des Verfassers* in größerer Höhe ohne Abschirmung, die zweite solche mit 12 cm Eisen als Abschirmung und die dritte die neuen Versenkmessungen

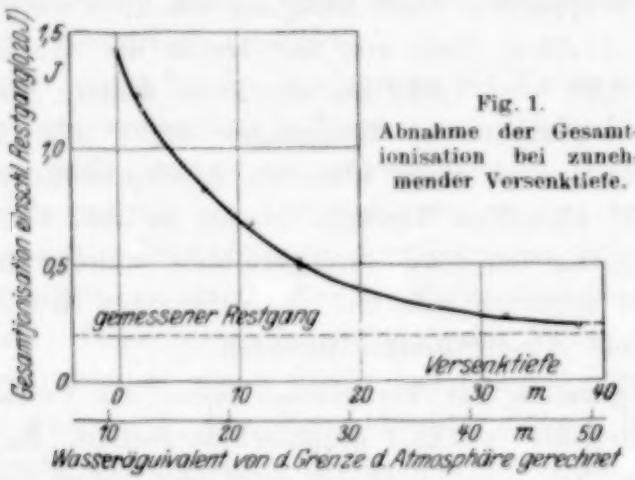


Fig. 1.
Abnahme der Gesamtionisation bei zunehmender Versenktiefe.

Apparatur hinter 7 cm Pb und 1,2 cm Fe. — Panzer etwa 60 cm H_2O äquivalent gesetzt.

des Verfassers hinter 7 cm Blei und 12 mm Eisen, während die mit einem + versehenen Punkte von der Millikanschen Absorptionskurve übertragene Werte sind (die Panzer wurden auf Wasseräquivalente umgerechnet und die Millikanschen Intensitätswerte zur Anpassung willkürlich durch 8 dividiert)**.

* E. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 677, 1928.

** Die wahren Intensitätswerte dürften bei Millikan etwas höher liegen, da die Ionisation langsamer als der Druck ansteigt (siehe E. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 652, 1928); doch spielt dieser Faktor für den Vergleich hier keine Rolle.

Die Übereinstimmung zwischen den Millikanschen Werten (mit dem errechneten Restgang) und den Ergebnissen des Verfassers ist überraschend gut und zeigt, daß bei den Millikanschen Werten Radioaktivität des Wassers keine Rolle mehr gespielt hat. Die μ-Werte (Fig. 3) nehmen allmählich mehr und mehr ab. (Besonders beachtlich

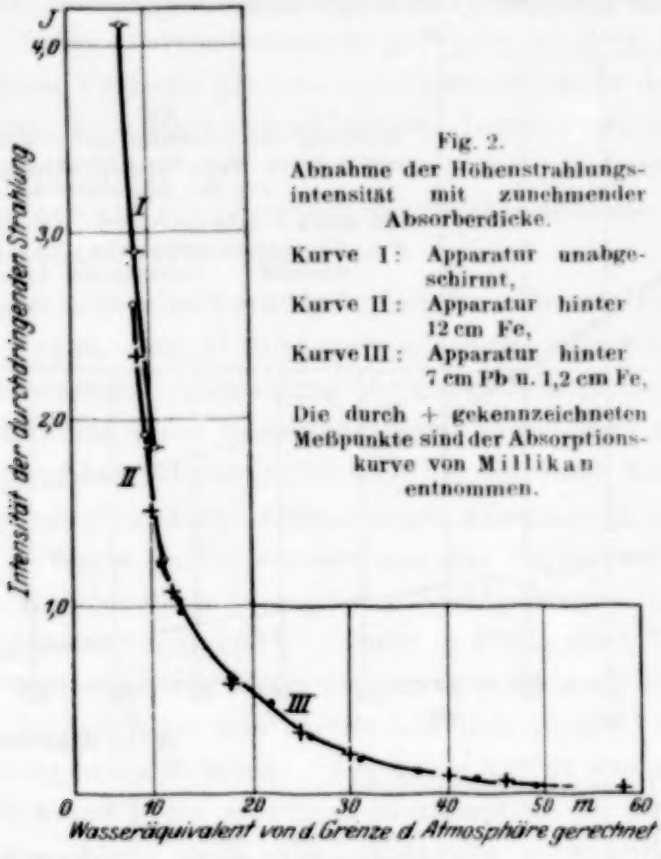


Fig. 2.
Abnahme der Höhenstrahlungsintensität mit zunehmender Absorberdicke.
Kurve I: Apparatur unabgeschirmt,
Kurve II: Apparatur hinter 12 cm Fe,
Kurve III: Apparatur hinter 7 cm Pb u. 1,2 cm Fe,
Die durch + gekennzeichneten Meßpunkte sind der Absorptionskurve von Millikan entnommen.

der scharfe Knick bei 11 m, also im Meeresniveau!) Verfasser hält seine Messungen allerdings nicht für so genau, um eine so ins einzelne gehende Komponentenzerlegung vorzunehmen, wie es Herr Millikan getan hat, und möchte sich deshalb zunächst mit der Angabe begnügen, daß sich zwischen 12 und 31 m Tiefe (von der Grenze der Atmosphäre an gerechnet) der scheinbare Absorptionskoeffizient des Strahlengemisches zu $\mu_{H_2O} = 0{,}090/\text{m}\,H_2O$ unter der nicht zutreffenden Annahme eines senkrechten Einfalls bzw. $\mu_{H_2O} = 0{,}066/\text{m}\,H_2O$ bei allseitigem Einfall ergibt, während er zwischen 37 und 49 m Tiefe 0,070 bei senkrechtem und 00,56/m H_2O bei allseitigem Einfall beträgt.

Es kann demnach kein Zweifel mehr bestehen, daß die durchdringende Hesssche Strahlung eine stark inhomogene Strahlung ist, deren Absorptionskoeffizienten sich über ein breites Intervall erstrecken. Die Grenz-

härte festzustellen, ist dem Verfasser bei den vorliegenden Messungen nicht gelungen, da größere Versenktiefen nicht zur Verfügung standen. Ihre Intensität kann auch nur noch klein sein, da die für die härteren Bestandteile verbleibende Größe nur noch etwa 4% der im Meeresniveau vorhandenen Intensität betragen kann. Diese Bestimmung ist inzwischen Herrn Regener gelungen (vorläufige Mitteilung)*.

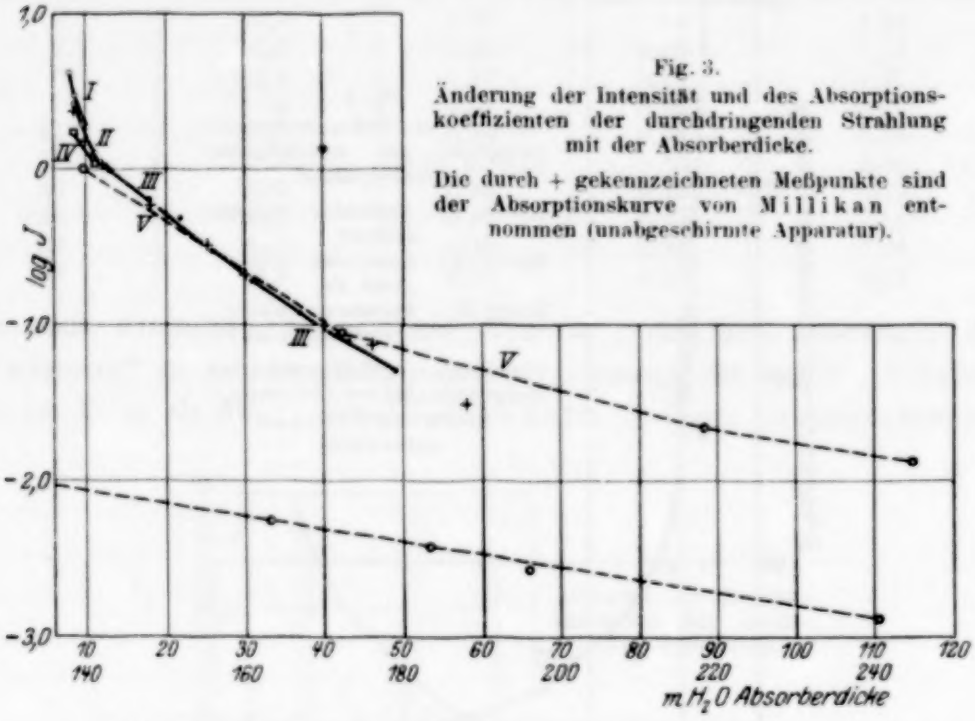


Fig. 3.
Änderung der Intensität und des Absorptionskoeffizienten der durchdringenden Strahlung mit der Absorberdicke.
Die durch + gekennzeichneten Meßpunkte sind der Absorptionskurve von Millikan entnommen (unabgeschirmte Apparatur).

Kurve I: Apparatur unabgeschirmt,
- II: - hinter 12 cm Fe, } Autor E. Steinke,
- III: - - 7 cm Pb und 1.2 cm Fe. }
- IV: - - 10 cm Pb und 1 cm Fe. Autor G. Hoffmann,
- V: - - 1 cm Fe Autor E. Regener.

In Fig. 3 sind noch einmal in logarithmischer Auftragung die Intensitätsänderungen der durchdringenden Strahlung bei zunehmender Absorberdicke dargestellt, wie sie in letzter Zeit von verschiedenen Autoren gemessen wurden. Die vorläufigen Ergebnisse von Herrn Regener sind ebenfalls mit eingezeichnet**, außerdem noch die beiden Meßpunkte der Hoffmannschen Apparatur Königsberg und Muottas-Muraigl hinter 10 cm Blei***. Vergleicht man die Messungen der verschiedenen Autoren

* E. Regener, Naturwiss. **11**, 183, 1929.

** Zur Umrechnung auf Absolutzahlen wurde der Regenersche Wert in 32 m Wassertiefe im Bodensee gleich 42,3 m unter der Grenze der Atmosphäre (3,55 Volt/Stunde) gleich 0,090 J gesetzt.

*** G. Hoffmann und F. Lindholm, Gerlands Beiträge zur Geophysik **22**, Heft 1 u. 2, S. 143—144, 1929.

bei kleinen Absorberdicken miteinander, so erkennt man, daß dort bezüglich der Absorptionskoeffizienten ziemlich erhebliche Differenzen auftreten (bei Hoffmann und Regener geringere Neigungen, also kleinere μ-Werte als bei Millikan und Steinke). Daß nicht die verschiedene Panzerung der Grund hierfür sein kann, dürfte daraus hervorgehen, daß Verfasser* mit derselben Apparatur trotz verschiedener Absorptionsmittel (Eisen, Luft) übereinstimmende μ-Werte erhalten hat. Es liegt daher nahe, diese Unstimmigkeiten auf Unterschiede in dem Ionisationsprozeß der zum Teil stark verschiedenen Ionisationskammern zurückzuführen, was allerdings erst näher zu untersuchen wäre (verschieden starkes Ansprechen auf die einzelnen Strahlenbestandteile eines Strahlengemisches bei verschiedenen Apparaten).

Nimmt man solch eine Verschiedenheit der „Spektralempfindlichkeit" der einzelnen Apparate an, so folgt daraus, daß die mit zwei verschiedenen Apparaten gemessenen scheinbaren Absorptionskoeffizienten einer inhomogenen Strahlung nicht übereinstimmend herauskommen und daß zur Feststellung der Absorptionskoeffizienten der einzelnen Komponenten erst die gesamte Absorptionskurve aufgenommen werden muß, wobei sich dann die einzelnen μ-Werte richtig ergeben und nur die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Komponenten je nach der Spektralempfindlichkeit des betreffenden Apparates variieren**. Immerhin dürfte nach Veröffentlichung der genauen Ergebnisse von Herrn Regener (evtl. nach Ergänzung durch abgeschirmte Apparaturen, wie bereits von ihm geplant) es möglich sein, die bisher vorliegenden Messungen von unten her zu analysieren und einwandfreie μ-Werte für die einzelnen Komponenten zu erhalten. Nur in größeren Höhen dürfte noch eine Ergänzung notwendig sein, da dort zwischen den Kolhörsterschen und Millikanschen Werten große Unterschiede bestehen. Außerdem wäre es wünschenswert, dort auch noch mit Abschirmung zu messen und zu untersuchen, ob wirklich in sehr großen Höhen die Zunahme der Höhenstrahlungsintensität wieder weniger rasch erfolgt (Messungen von W. Kolhörster, siehe E. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 678, 1928, Fig. 20 die obersten Meßpunkte), was darauf hinweisen würde, daß dort ein großer Teil der Ionisation von noch nicht gesättigter Streustrahlung hervorgerufen wird. Durch Panzermessungen wäre dies nachzuweisen.

---

* E. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 667, 1928.

** Auf die Wichtigkeit der Frage nach der Spektralempfindlichkeit verschiedener Apparaturen für das Problem der Schwankungsmessungen sei hier nur hingwiesen. Messungen darüber sind im Gange.

III. Die Schwierigkeit, aus den Absorptionskoeffizienten der durchdringenden Strahlung ihre Wellenlängen zu berechnen, ist bereits des öfteren diskutiert worden. In neuester Zeit ist auf Grund von äußerst interessanten und diffizilen Versuchen von den Herren Bothe und Kolhörster* die Auffassung vertreten worden, daß die Höhenstrahlung ihrer Natur nach überhaupt nicht eine γ-Strahlung, sondern eine Korpuskularstrahlung ist. Obwohl es sich hier um eine erst vorläufige Mitteilung handelt, dürfte es erlaubt sein, wegen der Wichtigkeit der Frage und im Interesse einer schnelleren Klärung der Verhältnisse einige Bemerkungen daran zu knüpfen.

In seiner letzten Arbeit** konnte der Verfasser in Verfolgung Hoffmannscher Gedankengänge den experimentellen Beweis dafür erbringen, daß bei der Absorption der durchdringenden Strahlung komplizierte Streuprozesse auftreten, wodurch besonders beim Übergang von einem Absorptionsmedium zum anderen die Absorptionskoeffizientenbestimmung illusorisch gemacht wird. Die damals gefundenen Resultate sind von Myssowsky und Tuwim*** bestätigt und ergänzt worden. Den Begriff Streustrahlung wollte Verfasser damals ganz allgemein so verstanden wissen, daß es sich dabei um die Comptonsche $h\nu$- und e-Strahlung handelt, denn beide müssen bei dem Streuprozeß auftreten. Es ist dies in der betreffenden Arbeit anscheinend nicht klar genug zum Ausdruck gekommen. Denn Herr Skobelzyn**** hat es wohl so verstanden, als meinte Verfasser damit nur die Streuquanten, während nach Herrn Skobelzyns Ansicht gerade die Streuelektronen für die Streueffekte verantwortlich sein sollen. Verfasser möchte eine Entscheidung darüber dem Experiment vorbehalten; da ja aber mit wachsender Energie des primären Quants ein immer größer werdender Anteil seiner Energie von dem Elektron übernommen wird und dieser bei der enorm harten Höhenstrahlung bis zu 99% und mehr betragen kann, dürfte es sicher sein, daß bei der Absorptionsmessung der durchdringenden Strahlung die Comptonelektronen eine große Rolle spielen.

Bothe und Kolhörster haben nun bei ihren Versuchen nach der Koinzidenzmethode mit zwei Geiger-Müllerschen Zählrohren die Durchdringungsfähigkeit dieser Höhenstrahlungselektronen gemessen, und da sie ihren Absorptionskoeffizienten von derselben Größe wie den der Höhen-

* W. Bothe und W. Kolhörster, Naturwiss. **17**, 271, 1929.
** E. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 673, 1928.
*** L. Myssowsky und L. Tuwim, ZS. f. Phys. **50**, 273, 1928.
**** D. Skobelzyn, ebenda **54**, 686, 1929.

strahlung fanden, den Schluß gezogen, daß die Höhenstrahlung oder zumindest so wie sie sich in ihren Wirkungen bei uns bemerkbar macht, eine Korpuskularstrahlung ist.

Dem Verfasser scheint dieser Schluß, zumindest in seiner umfassenden Formulierung, aus mehreren Gründen noch nicht zwingend, und er möchte deshalb zur schnelleren Klärung seine Bedenken äußern.

Verfasser* konnte zeigen, daß wegen der vorher erwähnten Streuwirkungen beim Messen in einer Übergangszone, z. B. Blei nach Luft, der scheinbare Absorptionskoeffizient der Höhenstrahlung nicht mit dem in einem homogenen Medium gemessenen Werte übereinstimmt, sondern in diesem Falle wesentlich größer herauskommt (weil bei gegebener Wellenlänge die Streuung σ der ersten Potenz, die Absorption τ dagegen der dritten Potenz der Atomnummer proportional ist, wird mit wachsender Atomnummer das Verhältnis τ/σ größer). Dieselbe Erscheinung, von Myssowski und Tuwim bestätigt und ergänzt, müßte sich auch bei den Versuchen von Bothe und Kolhörster zeigen, wo ebenfalls die Absorption in einer Übergangszone gemessen wird (Gold nach Luft). Der hierbei bestimmte Absorptionskoeffizient in der Übergangszone kann deshalb nicht als der wahre Absorptionskoeffizient der Höhenstrahlungselektronen angesprochen werden. Er dürfte bezogen auf gleiche Dichte von dem Absorptionsmaterial abhängig sein und nicht mit dem in einem zur Sättigung ausreichenden homogenen Absorptionsmittel gemessenen Wert übereinstimmen.

Erst ein in einem solchen Medium bestimmter Absorptionskoeffizient der Höhenstrahlungselektronen darf dann mit dem Absorptionskoeffizient der Höhenstrahlung selber verglichen werden, wobei zur Bestimmung des letzteren wegen der möglichen verschiedenen Spektralempfindlichkeit der Apparate dieselbe Apparatur zu benutzen ist.

Verfasser kann deshalb den Schluß, daß der Absorptionskoeffizient der Höhenstrahlungselektronen sich ebenso groß ergibt wie der der Höhenstrahlung selber, noch nicht anerkennen.

Weiterhin haben die Skobelzynschen Messungen gezeigt, daß relativ häufig gekoppelte Elektronen auftreten (gleichzeitiges Auftreten mehrerer Elektronen von demselben Ausgangspunkt). Es läßt sich von hier aus nicht übersehen, wieweit dadurch die Genauigkeit der Koinzidenzmethode beeinträchtigt wird. Bothe und Kolhörster haben ja eine solche als

* E. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 674, 1928.

Fehlerquelle in Betracht gezogen, allerdings wohl nicht geglaubt, daß die Häufigkeit so groß ist, wie sie sich bei Skobelzyn ergibt.

Verfasser möchte daher zunächst den Herren Bothe und Kolhörster nur so weit zustimmen, daß eine Wirkung der durchdringenden Höhenstrahlung sehr schnell bewegte Elektronen sind, aber noch nicht, daß diese überhaupt den primären Teil der Strahlung ausmachen.

Bothe und Kolhörster lassen es zunächst noch hoffen, ob es sich dabei um Elektronen oder um H-Kerne handelt. Aus den Versuchen von Stobelzyn dürfte man wohl schließen, daß es Elektronen sind. Daß die Durchdringungsfähigkeit der Sekundärelektronen zu der der Primärstrahlung bei der Höhenstrahlung in einem ganz anderen Verhältnis steht als bei der normalen Radium-Strahlung, ist erklärlich, wenn man bedenkt, daß bei der harten Höhenstrahlung das Elektron einen wesentlich größeren Energieanteil übernimmt als bei der relativ weichen γ-Strahlung. Daher wird es auch verständlich, daß der Schweidlersche Versuch, wie er mit allen Hilfsmitteln modernster Elektrometrie von G. Hoffmann ausgeführt wurde, keinen Nachweis für eine negative Aufladung erbrachte*. Der absorbierende Bleiklotz (etwa $^1/_2$ Liter) dürfte in Anbetracht der großen Reichweite der schnellen Elektronen wesentlich zu klein gewesen sein. Eine Wiederholung wäre deshalb zu erwägen. Andererseits bleibt dabei die Frage offen, ob eine solche negative Aufladung überhaupt nachzuweisen ist und ob sie nicht durch die sicherlich sonst auch noch vorhandenen auftreffenden Quanten (seien sie nun primärer oder sekundärer Natur) und dadurch erfolgte Auslösung von Elektronen aus dem Bleiklotz zum Teil oder völlig kompensiert werden könnte.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß Elektronen von den Geschwindigkeiten, wie sie bei der Höhenstrahlung auftreten, rechnungsmäßig de Broglie-Wellen mit sich führen, welche ebenfalls schon von der Größe 10^{-13} cm sind, also von der Größenordnung, die man wohl auch dem primären härtesten Anteil der durchdringenden Hessschen Strahlung zuschreiben kann.

Die vorliegenden Versenkmessungen wurden mit finanzieller Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und des Königsberger Universitätsbundes ausgeführt. Ein Teil der Apparate war von der Helmholtz-Gesellschaft zur Verfügung gestellt. Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann-Halle bin ich für seine Hilfe bei der Beschaffung der

* G. Hoffmann, Phys. ZS. **27**, 296, 1926.

Geldmittel zu großem Danke verpflichtet. Herrn Prof. Dr. W. Kaufmann habe ich für das außerordentliche Interesse, daß er dem Fortgang der Arbeit entgegenbrachte, und für die Bereitstellung der Hilfsmittel des Instituts zu danken. Die technische Hilfe bei den Versenkmessungen wurde von dem Landeskultur- und Wasserbauamt Lötzen und der Festungskommandantur Lötzen gewährt. Bei den Messungen selber wurde ich von Herrn cand. phys. Heinz Schindler unterstützt. Ihnen allen gebührt mein Dank.

Königsberg (Pr.), I. Physikalisches Institut, im Juli 1929.

Ramanspektrum und geometrische Isomerie.

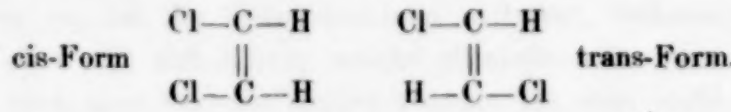
Über das Ramanspektrum der beiden Formen von Dichloräthylen.

Von **G. B. Bonino** und **L. Brüll** in Bologna.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. August 1929.)

Bei Erregung mit Hg-Bogenlicht wurden Ramanspektren der beiden Formen („cis" und „trans") von Dichloräthylen aufgenommen. Es wird gefunden, daß entsprechende ultrarote Spektren der beiden geometrischen Isomeren nicht gleich sind. Während die Bande der C—H-Bindung in beiden Formen bei 3,25 μ vorkommt und die Banden bei 6,30 und 7,25 μ ebenfalls gemeinsame sind, zeigt die Form mit dem Siedepunkt 48,35° zwei Linien, entsprechend 7,85 und 13,12 μ, welche bei der Form mit dem Siedepunkt 60,25° nicht erscheinen. Über 15 μ weist das aus dem Ramanspektrum erschlossene Ultrarotspektrum der beiden Formen tiefgehende und unreduzierbare Unterschiede auf. Tatsächlich erscheint bei der trans-Form nur eine Bande bei 41,1 μ, während bei der cis-Form drei deutliche Banden bei 17,60, 24,50 und 58,5 μ vorkommen.

In einer früheren Arbeit* haben wir vorgeschlagen, das Ramanspektrum von zwei aus den Formen cis und trans der Dichloräthylene gebildeten geometrischen Isomeren zu untersuchen.



In der Tat war es uns unwahrscheinlich, daß die beiden Formen ein identisches ultrarotes Absorptionsspektrum, besonders im Hinblick auf das Ultrarotspektrum des langwelligen Gebiets geben können, ferner auch im Hinblick auf die Tatsache, daß, wie Errera** gefunden hat, die trans-Form kein permanentes elektrisches Moment hat, während die cis-Form einen permanenten Dipol mit dem Moment $\mu = 1{,}89 \cdot 10^{-18}$ aufweist.

---

* ZS. f. Phys. **54**, 803, 1929.
** Phys. ZS. **27**, 764, 1926.

Die beiden Formen cis und trans des Dichloräthylens haben wir aus dem Äthylendichlorid des Handels, welches ein Gemisch der zwei Formen ist, durch fraktionierte Destillation gewonnen.

Durch allmähliche Destillation im Deflegmator konnten wir zwei Fraktionen isolieren, welche die in der Literatur* für die zwei reinen Formen des Dichloräthylens beschriebenen Eigenschaften hatten.

	Siedepunkt (760 mm)	d_4^{25}	n_D^{15}
cis-Form $C_2H_2Cl_2$ . . .	60,25°	1,274	1,451 89
trans-Form $C_2H_2Cl_2$ . . .	48,35	1,249	1,449 03

Um die Ramanspektren zu erhalten, haben wir eine analoge Apparatur, wie sie von Wood** beschrieben ist, mit einen Glasspektrograph von Hilger verwendet.

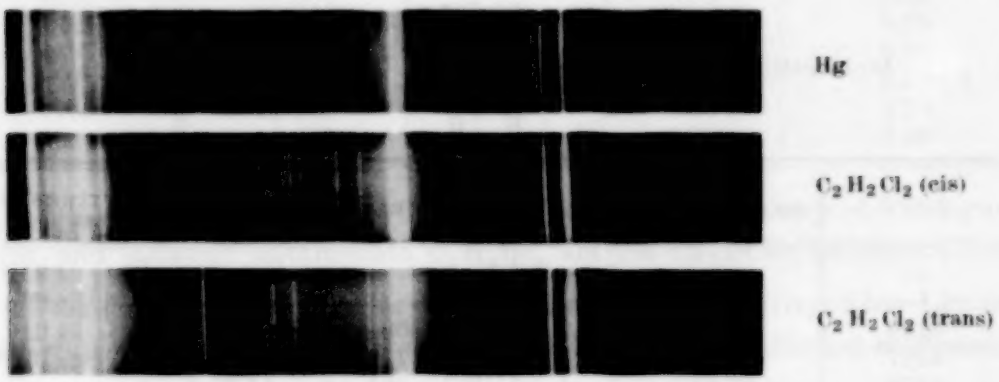


Fig. 1.

Als erregende Strahlungen haben wir diejenige der Quecksilberlampe benutzt, wobei wir gleichzeitig zwei Lampen von Heraeus mit einer Lichtstärke von ungefähr 4500 Kerzen verwendeten; die Expositionszeit betrug unter diesen Bedingungen 6 bis 7 Stunden.

Als Platten wurden Agfa-Andresa, welche dem Zweck vorzüglich entsprechen, benutzt. Die Ausmessung der Platte erfolgte mit Hilfe eines Zeissschen Meßmikroskops.

---

* Beilstein, Handb. d. organ. Chem., 4. Aufl. Erstes Ergänzungsw., 1. Bd., S. 78. Berlin 1928.

** Phil. Mag. **6**, 729, 1928.

In den Tabellen 2 und 3 sind die gemessenen Ramanlinien der von uns untersuchten geometrischen Isomeren zusammengestellt.

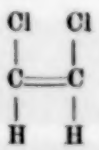
Die Frequenzen (besser die Wellenzahlen) der in Betracht kommenden erregenden Quecksilberlinien sind in Tabelle 1 aufgeführt *.

Tabelle 1.

λ in Å	4358,3	4347,5	4339,2	4108,1	4077,8	4046,8
$\nu = \frac{1}{\lambda}$ cm^{-1}	22 938	22 995	23 039	24 335	24 516	24 705
Bezeichnung	e	f	g	h	i	k
λ in Å	3984,0	3906,4	3662,9	3654,8	3650,2	
$\nu = \frac{1}{\lambda}$ cm^{-1}	25 098	25 592	27 293	27 353	27 388	
Bezeichnung	l	m	o	p	q	

Tabelle 2.

Dichloräthylen cis-Form

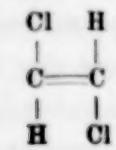


Siedepunkt 60,25 (760 mm).

λ in Å	$\nu = \frac{1}{\lambda}$ cm^{-1}	I	Zuordnung	λ_{Ra} in μ	Pringsheim und Rosen
—	—	—	—	—	24 312
—	—	—	—	—	24 269
4129	24 212	2	o — 3081	3,25	24 211
4167	23 991	5	k — 714	14,01	23 993
4198	23 814	1	k — 891	11,22 ?	—
4250	23 523	5	k — 1182	8,46	23 529
4284	23 336	2	k — 1369	7,31	—
4325	23 115	3	k — 1590	6,29	23 117
4391	22 767	5	e — 171	58,5	22 769
4437	22 531	5	e — 407	24,5	22 530
4469	22 370	3	e — 568	17,6	22 368
4499	22 221	5	e — 717	13,95	22 220
4531	22 064	1	e — 874	11,45 ?	—
4596	21 752	5	e — 1186	8,44	21 758
4622	21 630	5	k — 3075	3,25	21 628
4640	21 546	2	e — 1392	7,19	—
4652	21 490	1	?	?	—
4663	21 439	2	i — 3077	3,25	—
4682	21 352	5	e — 1586	6,30	21 352
4707	21 239	1	[h — 3096] ?	[3,23] ?	—
5034	19 859	3	e — 3079	3,25	19 858

* Wie in A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Wien. Ber. **138** [2a] **41**, 1929, Nr. 1—2.

Tabelle 3.

Dichloräthylen trans-Form  Siedepunkt 48,35 (760 mm).

λ in Å	$\nu = \frac{1}{\lambda}$ cm^{-1}	I	Zuordnung	λ_{Ra} in μ
4129	24 212	2	o — 3081	3,25
4176	23 940	2	k — 765	13,08
4190	23 860	1	k — 845	11,85
4251	23 523	0	k — 1182	8,47
4267	23 429	5	k — 1276	7,84
4324	23 120	3	k — 1585	6,31
4405	22 695	5	e — 243	41,1
4499	22 221	0	e — 717	13,95
4508	22 177	3	e — 761	13,15
4525	22 093	3	e — 845	11,84
4598	21 742	0	e — 1196	8,36
4614	21 667	5	e — 1271	7,86
4622	21 630	5	k — 3075	3,25
4636	21 564	2	e — 1374	7,28
4663	21 439	2	i — 3077	3,25
4681	21 357	5	e — 1581	6,32
4692	21 307	1	e — 1631 (?)	6,13 (?)
4705	21 248	1	h — 3087	3,24
5034	19 859	3	e — 3079	3,25

Aus den Beobachtungen können wir schließen, daß das von Pringsheim und Rosen* untersuchte $C_2H_2Cl_2$ als die cis-Form anzusehen ist.

Aus der Verschiebung der Ramanlinien gegen die erregenden Linien kann man die Frequenzen des ultraroten Absorptionsmaximums erkennen.

$C_2H_2Cl_2$ Siedepunkt 48,35°		Siedepunkt 60,25°	
Raman	Intensität	Raman	Intensität
3,25	!!!	3,25	!!!
(6,13)?	—	—	—
6,32	!!!	6,30	!!!
7,28	!	7,25	!
7,85	!!!	—	—
(8,41)	—	8,45	!!!
11,85	!	11,34	!
13,12	!!	—	—
(13,95)	—	13,98	!!!
—	—	17,60	!!
—	—	24,50	!!!
41,1	!!!	—	—
—	—	58,5	!!!

* ZS. f. Phys. 50, 741, 1928.

Wir können so feststellen, daß die beiden Ramanspektren entsprechend der ultraroten Absorption bei kurzen Wellenlängen fast zusammenfallen. Während die Bande der C–H-Bindung in beiden Formen bei 3,25 μ vorkommt und die Banden bei 6,30; 7,25 μ ebenfalls gemeinsame sind, zeigt die Form mit dem Siedepunkt 48,35° zwei Linien entsprechend 7,85 und 13,12 μ, welche bei der Form mit dem Siedepunkt 60,25° nicht erscheinen; das ist der größte Unterschied zwischen den beiden Formen in der Zuordnung der Ramanlinien unter 15 μ.

Über 15 μ weist das aus dem Ramanspektrum erschlossene Ultrarotspektrum der beiden Formen tiefgehende und unreduzierbare Unterschiede auf. Tatsächlich erscheint bei der trans-Form (Siedepunkt 48,35°) nur eine Bande bei 41,1 μ, während bei der cis-Form (Siedepunkt 60,25°) drei deutliche Banden bei 17,60; 24,50; 58,5 μ vorkommen.

Scharfe Unterschiede zwischen den beiden Spektren finden sich also bei den Oszillationsperioden, welche gewöhnlich der Bewegung des ganzen Moleküls oder großer Teilchen entsprechen.

Man muß jedoch bemerken, daß diese charakteristischen Unterschiede zwischen den Ultraspektren der beiden Isomeren durch spektrometrische Beobachtung mit dem Steinsalzprisma, welches, wie bekannt, keine Erforschung des Ultrarotspektrums über 15 μ erlaubt, nicht erkannt werden können.

Wenn wir unsere Untersuchung nicht auf die einfache Zuordnung der ultraroten Frequenzen beschränken, sondern — wenn auch rein qualitativ — auf die Intensität der Absorption Gewicht legen, so können wir vielleicht den Vergleich zwischen den Ramanspektren der beiden Isomeren verbessern.

Im Gebiet zwischen 3 und 10 μ finden wir drei Hauptlinien, welche in beiden Formen vorkommen (3,25; 6,3; $\sim$ 8 μ). Während die ersten beiden Linien bei den Isomeren in ihrer Lage zusammenfallen, liegt die letzte bei der Form mit dem Siedepunkt 60,2° bei 8,45 μ, dagegen verschiebt sie sich nach 7,85 μ bei der Form mit dem Siedepunkt 48°.

Von den schwächeren Linien, welche in dem Spektrum ausgemessen wurden, gibt es eine bei 7,25 bis 7,28 μ, welche sich in beiden Formen mit fast gleicher Intensität findet, eine schwache bei 6,13 μ (?), welche nur bei der Form mit dem Siedepunkt 48° erscheint, und eine andere bei 8,4 μ sehr schwache bei der Form mit dem Siedepunkt 48°, welche auf eine Verunreinigung durch die Form mit dem Siedepunkt 60° zurückgeführt werden kann und unter der Wirkung der erregenden Strahlung gebildet ist.

Zwischen 10 und 15 μ erscheinen beide Spektren, obwohl sie kein besonderes Interesse haben, deutlich verschieden. Die Form (Siedepunkt 60°) weist eine starke Linie entsprechend 14 μ und eine sehr schwache entsprechend 11,34 μ auf, während die Form (Siedepunkt 48°) dagegen zwei nicht starke Linien bei 11,85 und 13,12 μ aufweist, welcher keine Linien bei der Form mit dem Siedepunkt 60° entsprechen.

Eine Bande bei ungefähr 14 μ, die sehr stark bei der Form mit dem Siedepunkt 60° und sehr schwach bei der Form mit dem Siedepunkt 48° erscheint, könnte man auch einer Spur der cis-Form in der trans-Isomere zuschreiben.

Über 15 μ zeigt die Form (Siedepunkt 60°) zwei sehr intensive Linien entsprechend 24,5 und 58,5 μ, und eine von mittlerer Intensität bei 17,6 μ, während in der Form mit dem Siedepunkt 48° nur eine starke Linie bei 41,1 μ erscheint.

Zusammenfassend sieht man also, daß der Effekt der geometrischen Isomerie in diesem sehr einfachen Falle merkbare Differenzen in den Ramanspektren, und vermutlich auch in den ultraroten Absorptionsspektren aufweist.

Man könnte sogar feststellen, daß nur zwei Hauptlinien (entsprechend 3,25 und 6,3 μ) in den Isomeren zusammenfallen, und zwar jene bei $\sim$ 6,3 μ wahrscheinlich als der Bindung C=C zugehörig angesehen werden könnte, wie es in einer weiteren Arbeit besprochen werden wird*.

Alle anderen Hauptlinien des Ramanspektrums der beiden Isomeren erscheinen deutlich verschieden.

Bezüglich der Intensität der Absorption, können wir der Betrachtung des Ramanspektrums nur qualitative Hinweise entnehmen.

Wir haben einen Versuch im Gange, welcher imstande ist, die Absorptionskoeffizienten der Bande der C–H-Bindung bei 3,25 μ im Ultrarotspektrum für beide Formen direkt zu messen, und somit zu entscheiden, ob die verschiedene Orientierung der Gruppen in dem Molekül, besser das elektrische Moment desselben, einen Einfluß auf die Wahrscheinlichkeit haben könnte, daß sich die C–H-Bindung des Moleküls an der Absorption beteiligt.

Bologna (Italien), Laboratorium f. physik. Chem. d. Universität, August 1929.

* Gazz. chim. Ital. **59**, 655, 1929.

Über die Dielektrizitätskonstante und die Molekularstruktur von CS_2 und N_2O.

Von **P. N. Ghosh, P. C. Mahanti** und **B. C. Mukherjee** in Calcutta.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 19. August 1929.)

Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von CS_2 und N_2O wurde mittels einer Schwebungs-Nullmethode gemessen. Es fand sich, daß diese Stoffe kein permanentes Dipolmoment besitzen, d. h. sie sind unpolar. Die Werte für ε für CS_2 und N_2O sind 1,002 912 bzw. 1,001 050, Die zugänglichen Daten für Refraktion, Kerrkonstante und Lichtstreuung werden diskutiert. Für beide Moleküle CS_2 und N_2O liegt eine symmetrische lineare Struktur nahe.

1. Einleitung. Die Frage der Molekularstruktur von CO_2 ist in letzter Zeit von vielen Forschern diskutiert worden. Die vorhandenen Daten über Dielektrizitätskonstante, Refraktion, Lichtstreuung und Bandenspektren sowohl im nahen als im fernen Ultrarot sprechen für ein symmetrisches geradliniges Modell. Die vor kurzem von F. Rasetti* gemessenen Ramanlinien liefern eine weitere Stütze für diese Ansicht. Auf Grund der Lichtstreuung des CS_2 und N_2O sollte man für beide ebenfalls eine ähnliche geradlinige Struktur erwarten. Aber die Messungen der Dielektrizitätskonstanten von CS_2 durch Zahn und Miles jr.** und von N_2O durch Braunmühl*** widersprechen der Annahme eines solchen Modells. Der von Zahn für CS_2 gefundene Wert des Dipolmoments beträgt $0{,}326 \times 10^{-18}$, und für N_2O gibt Braunmühl $0{,}249 \times 10^{-18}$ an. Im Falle des CS_2 hatten Zahn und Miles einige Schwierigkeiten wegen der Löslichkeit des CS_2 in den kleinen Fettmengen, die sich um die Hähne gesammelt hatten. Das Fett selbst hatte keinen merklichen Dampfdruck, der ihre Ergebnisse hätte beeinflussen können, aber es bestand die Möglichkeit einer chemischen Einwirkung, wodurch die Substanz selbst möglicherweise verunreinigt sein konnte. Auch die Messungen von Braunmühl leiden außer an der Eichung auch noch an anderen Fehlern. Es war daher von Interesse, die Messungen an CS_2 und N_2O zu wiederholen, um zu einer endgültigen Entscheidung über ihre Molekularstruktur zu gelangen.

2. Versuchsanordnung. Für diese Untersuchung wurde die gewöhnliche Schwebungs-Nullmethode benutzt. Der Apparat besteht aus zwei Schwingungskreisen mit der Schwebungsfrequenz 1024, die mit einer

* F. Rasetti, Nature **123**, 205, 1929.
** C. T. Zahn und J. B. Miles jr., Phys. Rev. **32**, 497, 1928.
*** H. J. Braunmühl, Phys. ZS. **28**, 141, 1927.

mittels eines dritten Schwingungskreises in Bewegung gehaltenen Stimmgabel von der Frequenz 1024 in Einklang gehalten wird. Die Schwingungskreise sind mit einem Detektorverstärkerkreis gekoppelt. Die ganze Anordnung ist vor Streukapazitätseinflüssen dadurch sorgfältig geschützt, daß sie von geerdeten Zinkkästen umschlossen ist. Alle veränderlichen Kondensatoren werden von außen durch Griffe bedient, die durch die Schutzkästen hindurchreichen. Eine ausführliche Beschreibung der Anlage und Anordnung des Apparates mit Zeichnungen ist in einer früheren Arbeit* gegeben worden.

Das im Versuchskreis benutzte Kondensatorensystem besteht aus drei Kondensatoren, nämlich einem festen (k'), einem veränderlichen (k) und dem Versuchskondensator. Der erste ist ein Glimmerkondensator von Dubilier, Type 620. Der veränderliche ist ein variabler Präzisions-Luftkondensator nach dem Muster des Bureau of Standards, hergestellt von Leeds & Northrup. Eine Mikrometerschraube gestattet Ablesung der Kapazität bis auf 0,05 $\mu\mu$F, und die Werte sind bis auf $\pm$ 1 $\mu\mu$F genau. Der Versuchskondensator besteht aus parallelen Platten aus reinem Nickel, die durch Scheiben aus geschmolzenem Quarz voneinander isoliert sind.

Ein ausführlicher Bericht über die Eichung der Kondensatoren und über die Meßmethode ist in der früheren Arbeit gegeben worden, die wir oben erwähnten. Der effektive Wert (C_0) des Versuchskondensators beträgt 119,88 $\mu\mu$F. Die Endgleichung für die Dielektrizitätskonstante bei Versuchstemperatur und -druck lautet

$$\varepsilon - 1 = \frac{\Delta C}{C_0} = 132{,}6\,\frac{\Delta k}{(k + \frac{1}{2}\Delta k + k')^2}. \qquad (1)$$

Die Temperatur wurde mittels eines Thermoelements gemessen und der Druck mit einem Kathetometer abgelesen.

Das flüssige CS_2 war von Kahlbaum. Es wurden gut geschliffene Hähne benutzt. Jede kleinste Undichtigkeit wurde durch Versiegeln mit P_2O_5 vermieden. So wurde beim CS_2 die Verwendung von Fett umgangen, während für N_2O gewöhnliches Vakuumfett genügte. N_2O wurde durch Erhitzen von reinem und trockenem NH_4NO_3 (Ammoniumnitrat von Kahlbaum) hergestellt, das dann durch eine Lösung von Ferrosulfat und schließlich durch starke Schwefelsäure strömte. Das so erhaltene reine und trockene N_2O wurde bis zum Gebrauch in einem reinen und trockenen Vorratsgefäß aufgehoben.

* P. C. Mahanti und D. N. Sen Gupta, Ind. Journ. Phys. **3**, 181, 1928.

Die Richtigkeit der Eichung des Kondensators wurde zunächst durch die Bestimmmung der Dielektrizitätskonstante von trockener, CO_2-freier Luft gesichert. Es ergab sich dafür der Wert 1,000 579 7, der praktisch gleich dem in früheren Arbeiten* gegebenen ist. Dieser Wert für Luft weicht von n^2 um weniger als 1 % ab.

3. Versuchsergebnisse. Das elektrische Moment μ wurde nach der bekannten Debyeschen Gleichung**

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi N}{3}\left(r' + \frac{\mu^2}{3kT}\right) \tag{2}$$

berechnet, wo ε und ϱ Dielektrizitätskonstante bzw. Dichte des Gases oder Dampfes bei der absoluten Temperatur T bedeuten, M das Molekulargewicht, N die Avogadrosche Zahl, k die Boltzmannsche Konstante und r' die Polarisierbarkeit.

Unter Voraussetzung der einfachen Gasgesetze und unter der Annahme, daß $\varepsilon + 2 = 3$ ist, läßt sich Gleichung (2) auf die Form

$$\frac{(\varepsilon - 1) P_0 T}{P T_0} = A + \frac{B}{T}$$

oder

$$y' = A + \frac{B}{T} \tag{3}$$

reduzieren, wo A und B Konstanten sind, und zwar

$$A = \frac{4\pi N \varrho_0}{M},$$

$$B = \frac{4\pi N \varrho_0}{M} \frac{\mu^2}{3k}$$

und

$$y' = \frac{(\varepsilon - 1) P_0 T}{P T_0}.$$

Hier sind P_0 und ϱ_0 Druck und Dichte des Gases oder Dampfes bei der Zimmertemperatur T_0.

Schließlich läßt sich die Gleichung (3) auch schreiben:

$$y' T = A T + B,$$

und wenn man $y' T = y$ setzt,

$$y = A T + B. \tag{4}$$

---

* P. C. Mahanti und D. N. Sen Gupta, l. c.; Gosh, Mahanti und Sen Gupta, ZS. f. Phys. **54**, 711, 1929.

** P. Debye, Phys. ZS. **13**, 97, 1912.

So sind die Konstanten A und B durch Neigung und Achsenabschnitt der Kurve bestimmt, die die Debyesche Funktion y in Abhängigkeit von T wiedergibt.

Wenn die Kurve (Fig. 1), die eine gerade Linie darstellt, durch den Koordinatennullpunkt geht, so ist $B = 0$. Dies bedeutet offensichtlich,

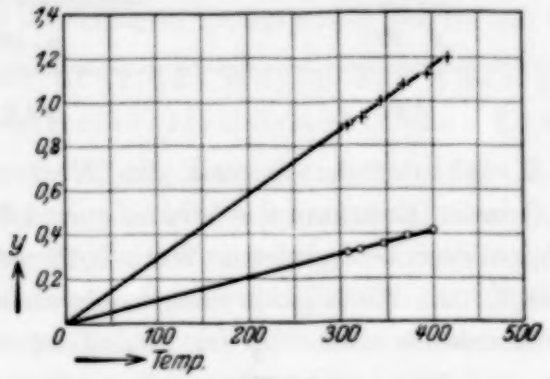


Fig. 1.

daß $\mu = 0$ ist, und daß somit das untersuchte Gas oder der Dampf symmetrisch gebaut ist.

Tabelle 1.

	Temp. T	$\frac{(\varepsilon-1)P_0}{P}\cdot 10^6$	$\frac{(\varepsilon-1)P_0 T}{P T_0}\cdot 10^6$	y
CS_2	305	2607	2912	0,888
	320	2479	2906	0,930
	343	2323	2918	1,001
	367	2169	2916	1,070
	390	2035	2908	1,134
	413	1926	2914	1,203
N_2O	306	943	1056	0,323
	320	896	1051	0,336
	345	826	1043	0,360
	373	771	1054	0,393
	400	715	1048	0,419

4. Diskussion. Aus den Kurven ergibt sich, daß weder CS_2 noch N_2O ein permanentes Dipolmoment besitzen. Sie sind daher völlig unpolar, in welchem Falle die Maxwellsche Beziehung erfüllt sein muß, daß nämlich die Dielektrizitätskonstante gleich dem Quadrat des auf unendlich lange Wellenlängen extrapolierten Brechungsindex ist. In der Tat haben wir:

	ε	n_∞^2	
CS_2	1,002 912	1,002 956	Handbuch von Graetz
N_2O	1,001 050	1,001 032	" " "

Die unpolare Natur des N_2O-Moleküls ergibt sich auch daraus, daß es nur einen relativ schwachen Kerreffekt zeigt, trotz seiner großen optischen Anisotropie. Wir haben

	Kerrkonstanten für die D-Linie für Atmosphärendruck bei 20° C $K \cdot 10^{10}$	Depolarisationsfaktor $n \cdot 100$
N_2O	0,48	12,2

Raman und Krishnan* haben auch den Wert der Kerrkonstante theoretisch für N_2O unter Annahme des Wertes $\varepsilon = 1{,}001\,060$ berechnet und ihn genau gleich dem beobachteten Wert 0,48 gefunden. Dies ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit unseres Ergebnisses.

Für die Kerrkonstante des CS_2 im Dampfzustand gibt es keine Messungen. Aber auch hier weist die große optische Anisotropie im flüssigen Zustand auf eine lineare Symmetrie der Struktur hin. Außerdem haben wir sogar für flüssiges CS_2 $\varepsilon = n^2$.

	ε	n_∞^2
CS_2 (fl.)	2,65	2,64

Zahn und Miles fanden ein sehr kleines Dipolmoment für das CS_2-Molekül und nahmen an, daß es eine geradlinige Struktur vom Born-Heisenberg-Typ** hat. Sie fanden einen Wert 1,002 798 für die Polarisierbarkeit des Moleküls, der gleich der Dielektrizitätskonstante bei hochfrequenten Strömen oder der induzierten Polarisation sein müßte, wie van Fleck*** aus der Betrachtung der neuen Quantenmechanik gezeigt hat. Aber der Wert zeigt keinerlei Übereinstimmung mit n^2. Außerdem stimmt der von Klemenčic zu 1,002 900 angegebene Wert für ε sehr gut mit dem in dieser Arbeit gefundenen überein.

Alle diese Überlegungen deuten darauf hin, daß sowohl CS_2 als auch N_2O linear symmetrisch gebaut sind wie CO_2.

* C. V. Raman und K. S. Krishnan, Phil. Mag. **3**, 713, 1927.
** M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924.
*** J. H. van Fleck, Phys Rev. **30**, 31, 1927.

Einleitung in eine Theorie der magneto-optischen Erscheinungen in Kristallen.

Von **Jean Becquerel** in Leiden.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen den 16. Juli 1929.)

I. Bemerkungen über das Wesen der Absorptionsspektren von Kristallen der seltenen Erden.

Es ist bekannt, daß die Kristalle verschiedene Absorptionsspektren je nach der Richtung der Lichtschwingung (elektrischer Vektor) im Innern des Kristalles liefern*. In den einachsigen Kristallen gibt es zwei Hauptspektren: das ordentliche Spektrum, das den zur optischen Achse senkrechten Schwingungen entspricht, und das außerordentliche Spektrum, daß den der Achse parallelen Schwingungen angehört.

Wir werden uns in der vorliegenden Mitteilung mit den Kristallen der seltenen Erden beschäftigen, deren Banden sich besonders bei tiefen Temperaturen durch ihre Schärfe und Feinheit auszeichnen**.

Die erste Frage, die sich aufdrängt, ist die nach dem Ursprung der Absorptionsspektren dieser Kristalle. Handelt es sich, wie bei den Atomen (oder Ionen) der Dämpfe, um „Linienspektren" oder um „Bandenspektren", d. h. um Molekülspektren, bei deren Entstehung gleichzeitig Elektronenübergänge, Molekülrotationen und Schwingungen der einzelnen Atome im Molekül eine Rolle spielen? Mehrere Gründe sprechen für die Verwandtschaft mit den Linienspektren der Ionen***.

Zunächst haben die verschiedenen Salze oder die verschiedenen Kristalle, die ein gleiches Seltene-Erden-Kation enthalten, wenig verschiedene Absorptionsspektren; es ist bemerkenswert, daß die Unterschiede zwischen den einzelnen Salzen sich nur auf das Aussehen der Linien im einzelnen erstrecken; die Liniengruppen befinden sich in den gleichen Spektralgebieten, die einzelnen Linien sind fast an denselben Stellen, so, daß man beim ersten Anblick — um welches Salz es sich auch handelt — das Vorhandensein einer bestimmten seltenen Erde eindeutig erkennen kann.

---

* Henri Becquerel, Ann. chim. phys. (6) **14**, 170, 1888 und Diss.

** Jean Becquerel, Le Radium **4**, 328, 1907. Jean Becquerel und H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden Nr. 103a; Le Radium **5**, 227, 1908.

*** Der allgemein benutzte Ausdruck „Absorptionsbanden" darf nicht irreführen; es wäre genauer, „mehr oder weniger diffuse Linien" zu sagen. Bei den tiefsten Temperaturen werden einige dieser Linien fast ebenso schmal wie die Linien der Dämpfe.

Dies zeigt, daß das Spektrum wesentlich vom Kation stammt und nicht vom Molekül als Ganzem oder von einem komplexen Ion*.

Man versteht auch leicht, daß die verschiedenen Verbindungen oder die verschiedenen Kristalle nicht genau die gleichen Spektren haben; denn die Energieniveaus und insbesondere die „Übergangswahrscheinlichkeiten" müssen unter dem Einfluß der Ionen, mit denen das Seltene-Erden-Kation verbunden ist, oder der benachbarten Ionen in einem Kristallgitter verändert werden.

Wir müssen jetzt betonen, daß ein tiefgehender Unterschied zwischen den Spektren der Verbindungen der seltenen Erden und den Bandenspektren wie den der Uranylverbindungen besteht: diese letzteren (Absorptionsspektren und durch Phosphoreszenz Emissionsspektren) haben einen regelmäßigen Bau; im ganzen Spektrum finden sich in konstanten Zwischenräumen Gruppen homologer Linien wieder**. Diese äquidistanten Gruppen stammen von den Schwingungen der Atome im komplexen UO_2-Ion***. Andererseits findet sich in den Uranylkristallen (und nur in den Kristallen) in den Liniengruppen ein kleiner Abstand (von der Größenordnung 200 cm^{-1}), der von einem Kristall zum andern verschieden ist und den Schwingungen des Kristallgitters zugeschrieben werden kann****.

Bei den von uns betrachteten Kristallen der seltenen Erden (Xenotim, Tysonit, Parisit, Bastnaesit, Apatit usw.) sitzt das Seltene-Erden-Ion isoliert in einem Gitterpunkt; es gibt kein komplexes Ion und dementsprechend findet man auch keine Liniengruppen, die sich in regelmäßigen Abständen folgen; solche Gruppen kommen ebensowenig in den Spektren der Lösungen vor: es fehlt daher einer der Hauptwesenszüge der „Bandenspektren". Immerhin bleibt die Frage offen, ob die Schwingungsenergie des Gitters teilweise beim Entstehen der Absorptionslinien eine Rolle spielt. Zweifel-

---

* In Übereinstimmung mit O. Laporte (ZS. f. Phys. **47**, 767, 1928). Ich kann über diese Frage die Meinung von G. Joos (Ann. d. Phys. **81**, 1076, 1926) nicht teilen.

** Edmond Becquerel, Ann. chim. phys. (5) **10**, 5, 1877; Henri Becquerel, C. R. **101**, 1252, 1885; Henri und Jean Becquerel und H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden Nr. 110, 1909; E. L. Nichols und H. L. Howes zusammen mit E. Merritt, O. T. Wilber und F. G. Wick, Publ. of the Carnegie Inst. of Washington Nr. 298, 1919. Die amerikanischen Physiker haben festgestellt, daß der Abstand der homologen Linien im Absorptionsspektrum kleiner ist als im Emissionsspektrum. Diese Abstände, die für die einzelnen Verbindungen etwas voneinander abweichen, betragen ungefähr 700 und 830 cm^{-1}.

*** G. H. Dieke und A. C. S. van Heel, Comm. Leiden, Suppl. Nr. 55a, 1925.

**** A. C. S. van Heel, Diss. Leiden, 1925; Comm. Leiden Suppl. Nr. 55b.

los kann bei den tiefsten erreichten Temperaturen (1,3° abs.), bei denen die Spektren erhalten bleiben*, im nicht angeregten Zustand anfänglich keine Schwingung bestehen, es ist aber nicht unmöglich, daß gleichzeitig mit dem Elektronenübergang auch eine Gitterschwingung entsteht. Die Frage läßt sich nur durch eine vertiefte Untersuchung der Linienverteilung, insbesondere bei tiefsten Temperaturen entscheiden.

Der Unterschied zwischen den Spektren der Kristalle der seltenen Erden und den Spektren der Uranylkristalle wird noch dadurch betont, daß die ersteren einen beträchtlichen Zeemaneffekt geben, während sich die „Bandenspektren" der Uranylverbindungen als unempfindlich gegenüber der Wirkung des Magnetfeldes erwiesen haben.

II. Zeemaneffekt in Kristallen. Zusammenstellung der wesentlichsten Tatsachen.

Wir wollen nur den Fall eines einachsigen Kristalls betrachten und das Magnetfeld parallel zur optischen Achse voraussetzen. Longitudinaleffekt. — Wenn das Strahlenbündel längs der gemeinsamen Richtung von Achse und Feld gesandt wird, so unterscheidet sich die Aufspaltung der Linien des (allein sichtbaren) ordentlichen Spektrums vom Zeemaneffekt der Dämpfe in drei wesentlichen Punkten**.

1. Während in den Atom- (oder Ionen-) Spektren der Dämpfe jede Komponente, die der Absorption zirkularer Schwingungen vom gleichen Drehungssinne, wie ihn der felderregende Strom hat, entspricht, immer nach wachsenden Frequenzen verschoben wird, findet sich bei den Kristallen der seltenen Erden die entgegengesetzte Richtung ebensooft, wie der gewöhnliche Effekt.

2. Der Abstand der Komponenten (Fig. 1) kann für den Fall stark paramagnetischer seltener Erden sehr große Werte annehmen. Zum Beispiel erreicht für gewisse Absorptionslinien des Erbiums im Xenotim die Aufspaltung im einen und im anderen Sinne der Zirkularpolarisation das 8,6fache des normalen Wertes.

Die großen Aufspaltungen sind für beide Richtungen der Erscheinung gleich häufig.

---

* Allerdings vereinfachen sich die Spektren sehr; man hat aber keinen Anhalt für ihr Verschwinden. Die bei den tiefsten Temperaturen bestehen bleibenden Linien sind im allgemeinen sehr intensiv. Es scheint, als ob die gesamte Absorption sich fortschreitend mit abnehmendem T auf diese Linien tiefer Temperatur vereinigte. Zur Änderung der Intensitäten mit der Temperatur vgl. die Bemerkungen von P. Ehrenfest, Jubelband für Kamerlingh Onnes, Leiden 1922.

** Jean Becquerel, C. R. 9. April 1906; Le Radium **4**, 49, 1907; **5**, 5, 1908.

Es ist auch wahrscheinlich nicht zufällig, daß in allen wirklich untersuchten Kristallen das Verhältnis der größten Abstände zum normalen Abstand von derselben Größenordnung ist, wie das Verhältnis zwischen dem magnetischen Moment des Ions in seinem Grundzustand und dem Bohrschen Magneton. Die oben für Erbium gegebene Zahl ist ein Beispiel dafür.

3. Die Aufspaltungen bestehen aus Dubletts. Zuweilen beobachtet man jedoch neben einem Hauptdublett ein sekundäres Dublett sehr viel schwächerer Intensität und im allgemeinen von ziemlich dem gleichen Abstand wie das erste*. Man könnte sagen, daß ein Quadruplett

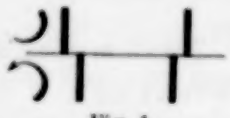


Fig. 1.

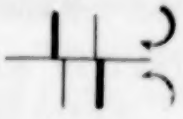


Fig. 2.

entsteht; ich halte es aber für richtiger, jedes Dublett einzeln zu betrachten; denn einerseits sind sie in entgegengesetzten Richtungen zirkular polarisiert (Fig. 2), und andererseits fallen ihre Mitten nicht zusammen; wenigstens zeigen eins von beiden und oft alle beide eine Asymmetrie der Lage bezüglich der ursprünglichen Linie; die Intensitätsasymmetrien sind ebenfalls verschieden. Die beiden Dubletts sind also wenigstens teilweise unabhängig; es ist wahrscheinlich, daß das sekundäre Dublett von einem Satelliten stammt, der der Hauptlinie zu nahe liegt, um ohne Magnetfeld von ihr getrennt werden zu können.

In der Quantentheorie ist für diese Tatsachen keinerlei Erklärung gegeben worden, trotz der augenblicklichen Entwicklung der Theorie des Zeemaneffektes. Es läßt sich jedoch erkennen, daß man es hier mit einer Erscheinung derselben Art wie der Zeemaneffekt zu tun hat; man kann sogar sagen, einer in gewissen Beziehungen einfacheren Erscheinung, da sich hier keine komplexen Zerlegungen finden.

III. Deutung der beobachteten Tatsachen.

Aus den experimentellen Ergebnissen lassen sich unmittelbar die folgenden Schlüsse ziehen:

a) Die Einfachheit der Aufspaltungen ist der Beweis dafür, daß die Linien weniger entartet sind, als die Spektrallinien der Dämpfe. Es handelt sich um schon teilweise aufgespaltene Linien. Da außer einem Magnetfeld nur noch ein elektrisches Feld allein eine Aufspaltung

* Jean Becquerel, Comm. Leiden Suppl. Nr. 20; Le Radium **6**, 327, 1909.

verursachen kann, wird man dazu geführt, die Absorptionslinien der Kristalle der seltenen Erden als durch einen natürlichen Starkeffekt entstandene Komponenten aufzufassen. Wenn dem so ist, so ist es auch wahrscheinlich, daß einzelne Linien zu Übergängen gehören, die in Abwesenheit eines elektrischen Feldes „verboten" wären.

Das innere elektrische Feld, das auf das Ion wirkt, ist inhomogen; es muß axiale Symmetrie um die Richtung der optischen Achse zeigen*. In Abwesenheit eines Magnetfeldes sind die einzig möglichen Orientierungen der Ionen die, die durch die Quantenzahl m der Komponente des Impulsmomentes in Richtung des elektrischen Feldes bestimmt sind, und die Impulsachse führt eine Präzessionsbewegung um die Richtung des elektrischen Feldes aus.

Durch das Vorhandensein eines inneren elektrischen Feldes lassen sich die beiden Spektren unmittelbar erklären: das ordentliche Spektrum entspricht den Übergängen $\Delta m = \pm 1$, das außerordentliche Spektrum den Übergängen $\Delta m = 0$.

Ist nur das elektrische Feld vorhanden, so fallen die $+ m$ und $- m$ entsprechenden Energieniveaus zusammen: zur Aufspaltung ist ein Magnetfeld nötig. Wenden wir für das ordentliche Spektrum unter der Annahme eines zur Achse parallelen Magnetfeldes auf die beiden Niveaus, die durch Verdopplung des Anfangszustandes entstehen, und auf die beiden Niveaus des Endzustandes die Auswahlregel $\Delta m = \pm 1$ an, so ergibt sich ein Dublett (Fig. 3), also der beobachtete Aufspaltungstyp.

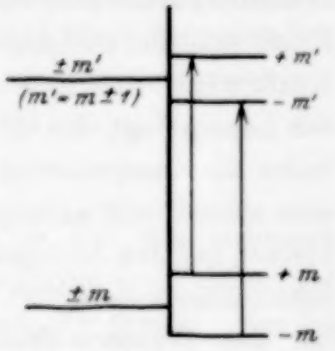


Fig. 3.

Wenn diese Gedanken richtig sind, so muß man auf eine große Verschiedenheit des Zeemaneffektes für dieselbe Absorptionslinie gefaßt sein, je nach der Neigung der Magnetfeldes zur optischen Achse. Und gerade das ist seit langem beobachtet worden**: Für eine und dieselbe Linie des ordentlichen Spektrums hat man für die senkrecht zum Magnetfeld stehende Schwingung Dubletts mit völlig verschiedenem Abstand, je nachdem, ob das Feld parallel zur optischen Achse oder senkrecht auf ihr steht.

---

* Obgleich der eigentliche Starkeffekt sich auf ein homogenes Feld bezieht, benutzte ich doch, W. Pauli jr. folgend, diese Bezeichnung für den Fall eines inhomogenen Feldes. Die Frage ist von O. Stern behandelt worden (Phys. ZS. **23**, 476, 1922) und W. Pauli hat sie im Handb. d. Phys. XXIII, S. 248 besprochen. Für die Rechnungen wurde das elektrostatische Potential als quadratische Funktion der Koordinaten angesetzt, wobei der Ursprung des Koordinatensystems in den Kern gelegt wurde.

** Jean Becquerel, C. R., 26. März und 9. April 1906; Le Radium **4**, 49, 1907.

Ferner muß die Erscheinung komplizierter werden, wenn Magnetfeld und elektrisches Feld einen beliebigen Winkel einschließen *, und in der Tat: steht das Magnetfeld zur optischen Achse geneigt, so erscheinen neue Komponenten **.

Niels Bohr*** hat für das Wasserstoffatom, das gleichzeitig einem elektrischen Felde und einem Magnetfeld axialer Symmetrie um die gleiche Achse ausgesetzt ist, gezeigt, daß die beiden zirkular polarisierten Komponenten eines magnetischen Dubletts symmetrisch zur ursprünglichen Linie und von gleicher Intensität sein müssen, wenn das Magnetfeld schwach ist; daß aber eine Asymmetrie der Lage und gleichzeitig der Intensität in demselben Maße auftreten muß, in dem der störende Einfluß der magnetischen Kraft von der gleichen Größenordnung wie der Einfluß der elektrischen Kraft wird. Ich habe seiner Zeit großen Nachdruck auf die Asymmetrien der Lage gelegt, die im Falle eines zur optischen Achse parallelen Magnetfeldes die Komponenten der Dubletts aufweisen; die Asymmetrien wachsen sehr schnell mit ansteigendem Felde; überdies habe ich das Vorhandensein kleiner, mit den Asymmetrien der Lage verbundener Asymmetrien der Intensität nachgewiesen ****. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich die von Bohr für das Wasserstoffatom entwickelten Betrachtungen verallgemeinern lassen und auf den vorliegenden Fall anwendbar sind.

Die Gesamtheit der hier erwähnten Tatsachen scheint für den gleichzeitigen Einfluß eines elektrischen und eines magnetischen Feldes charakteristisch zu sein. Ich glaube nicht, daß man an der Natur der Erscheinung noch zweifeln könnte.

Die im allgemeinen sehr deutliche Trennung der benachbarten Banden voneinander zeigt, daß die Inhomogenität des elektrischen Feldes in den Gitterpunkten des Kristallgitters groß sein muß: man weiß in

---

* Niels Bohr, Über die Quantentheorie der Linienspektren (Übers. von P. Hertz), S. 137. Aber das von Bohr behandelte Problem bezieht sich auf ein gleichförmiges elektrisches Feld und auf das Wasserstoffatom.

** Jean Becquerel, Le Radium **5**, 5, 1908. Vergl. die Fig. 2, 4 und 5. Auf Fig. 2 sieht man das weite Dublett (vom 8,6fachen normalen Abstand), das von den Komponenten der Linie 5221 des Erbiums (ordentliches Spektrum des Xenotims), wenn das Feld der Achse parallel ist, gebildet wird. Auf Fig. 4 gibt die gleiche Linie für die gleiche Schwingungsrichtung gegen das Feld ein enges asymmetrisches Dublett; das Feld steht senkrecht zur Achse. Schließlich findet man auf Fig. 5, die sich auf ein schräg geneigtes Feld bezieht, für eine auf dem Felde senkrecht stehende Schwingung ein Triplett. Die mittlere Komponente des Tripletts tritt nur in schräg geneigten Feldern auf.

*** Niels Bohr, l. c. S. 129.

**** Jean Becquerel, Le Radium **6**, 327, 1909.

der Tat, daß in einem inhomogenen Felde die Änderungen der Energieniveaus eine Funktion des Gradienten des elektrischen Feldes sind*.

b) Die Quantentheorie des Zeemaneffektes zeigt, daß wenn die Änderung von mg (g ist der Zerlegungsfaktor) zwischen Anfang- und Endzustand vom gleichen Vorzeichen wie die Änderung von m ist, der Effekt im gewöhnlichen Sinne auftritt: dies geschieht bei allen bekannten Beispielen des Zeemaneffektes in Dämpfen. Wenn aber die Änderungen von mg und m verschiedenes Vorzeichen haben, so tritt der Effekt im entgegengesetzten Sinne ein.

Wir wollen die Zahlen, die sich auf den Endzustand (nach der Absorption) beziehen, mit gestrichenen Buchstaben bezeichnen. Ferner wollen wir als Einheit der Aufspaltung den absoluten Wert des normalen Abstandes und als Einheit des magnetischen Momentes den absoluten Wert des Bohrschen Magnetons wählen. Man hat

$$\Delta\nu = m'g' - mg;$$

wenn wir zum Beispiel $m' - m = +1$ setzen, so hat die zirkulare Schwingung dieselbe Richtung wie der erzeugende Strom des Feldes; hat $m'g' - mg$ dasselbe Vorzeichen wie $m' - m$, so ist $\Delta\nu$ positiv; das ist der gewöhnliche Sinn. Das Umgekehrte tritt ein, wenn $m'g' - mg < 0$.

c) Nach der obigen Formel ist es klar, daß die großen Abstände gewisser Dubletts (für zirkulare Schwingungen und ein der Achse paralleles Feld) auf große Sprünge der Projektion des magnetischen Momentes auf die Achse (mg) hinweisen.

Die Frage läuft also darauf hinaus, Zerlegungsfaktoren g zu finden, die den aus dem Versuch und der Quantentheorie des Zeemaneffektes abgeleiteten Folgerungen b) und c) Rechnung tragen. Die Landéschen Faktoren passen nicht. Ich werde später auf diese Frage zurückkommen**.

---

* W. Pauli, l. c.

** Ich hatte geglaubt, die Lösung durch die Annahme einer elektrostatischen Kopplung zwischen dem rotierenden Kern und der Elektronenhülle zu finden, wobei der Kern asymmetrisch und die Elektronenhülle durch das innere elektrische Feld stark polarisiert sein sollte. In ihrem Werk „Introduction à la Physique des Rayons X et γ" S. 114 haben Maurice und Louis de Broglie die Frage einer „Kopplung" zwischen Kern und Elektronenschalen aufgeworfen, wenn eine der letzteren eine Verschiebung erfährt. Es zeigt sich, daß man für Rotationsquantenzahlen von der Größenordnung, wie sie Back und Goudsmit für den Wismutkern gefunden haben, Zerlegungsfaktoren erhält, die den an den Kristallen der seltenen Erden beobachteten Erscheinungen gerecht werden (die beiden Richtungen und die großen Abstände). Aber H. A. Kramers hat mir sehr richtig eingewandt, daß sich das elektrische Feld einer solchen Bindung zwischen Kern und Elektronenhülle widersetzt, denn der Kern kann nur ein sehr kleines elektrisches Moment haben.

IV. Regel für die Intensitätsasymmetrien paramagnetischen Ursprungs. Übersetzung in die Quantentheorie.

Man weiß, daß in allen Kristallen der seltenen Erden die paramagnetische Orientierung in der Form von Intensitätsasymmetrien zwischen den beiden zirkular polarisierten Komponenten eines magnetischen Dubletts sichtbar wird*; diese Asymmetrien sind die Ursache für das paramagnetische Drehungsvermögen. Bei tiefen Temperaturen sind sie im allgemeinen viel intensiver als die mit den Asymmetrien der Lage verknüpften Asymmetrien, von denen oben die Rede war. Zum Beispiel verschwindet für viele Absorptionslinien des Erbiums im Xenotim bei der Temperatur des flüssigen Heliums die eine der Dublettkomponenten in einem ziemlich schwachen Felde (Größenordnung von 10000 Gauß)**.

Für diese Kristalle und auch für Rubin gibt es eine Regel, die nur sehr wenige Ausnahmen kennt: In jedem Dublett verrät sich die paramagnetische Orientierung durch das Vorherrschen der gegen wachsende Frequenzen verschobenen Komponente, welches auch immer die Richtung des Zeemaneffektes hinsichtlich der Zirkularpolarisation ist.

Sehen wir von den seltenen Ausnahmen ab, so folgt aus dieser Regel, daß die durch eine Absorptionsbande entstehende paramagnetische Rotation auf der Seite abnehmender Frequenzen negativ ist, wenn der Zeemaneffekt die gewöhnliche Richtung hat, und positiv im entgegengesetzten Falle. Das Umgekehrte findet sich auf der Seite wachsender Frequenzen***.

Wir wollen jetzt die Regel für die paramagnetischen Asymmetrien deuten. Einer durch das Magnetfeld nicht zerlegten Absorptionslinie entsprechen für den Anfangszustand des Ions zwei Quantenzahlen $\pm m$ und für den Zustand, in den das Ion versetzt wird, ebenfalls zwei Zahlen $\pm m'$ mit der Auswahlregel $\Delta m = \pm 1$. Im Magnetfeld ist die stärkere Komponente diejenige, die dem Übergang aus dem Zustand geringster Energie angehört, da dieser Zustand der wahrscheinlichere ist. Nehmen wir an, g sei im Anfangszustand positiv: das tiefste Niveau ist $(-m)$; infolgedessen belehrt uns die Regel, daß die gegen wachsende

---

* Jean Becquerel, Le Radium **5**, 5, 1908; **6**, 330, 1909. Jean Becquerel und H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden Nr. 103, 1908.

** Jean Becquerel, H. Kamerlingh Onnes und W. J. de Haas, Comm. Leiden Nr. 177, 1925. Vgl. die Fig. 1 und 2 dieser Mitteilung.

*** Wohlverstanden überlagert sich der paramagnetischen Rotation die diamagnetische, die auf beiden Seiten einer Bande die gleiche Richtung hat (positiv im Falle des gewöhnlichen Zeemaneffektes, negativ im entgegengesetzten Falle).

Frequenzen verschobene Komponente dem Übergang von $(-m)$ aus entspricht, welches auch immer die Richtung des Zeemaneffektes ist.

1. Hat der Zeemaneffekt die gewöhnliche Richtung, so ist diese Komponente im positiven Sinne zirkular polarisiert; man hat also

$$\pm m' + m = +1^*.$$

Außer in den speziellen Fällen, daß $m = 0$ oder $m = \frac{1}{2}$ ist, kann diese Bedingung erfüllt werden, wenn der Endzustand als Quantenzahl einen negativen Wert $(-m')$ hat, und darum muß man schreiben

$$-m' + m = +1.$$

Da andererseits die Änderung von mg dasselbe Vorzeichen wie die von m hat, so erhält man

$$m'g' < mg.$$

2. Hat der Zeemaneffekt die umgekehrte Richtung, so hat man

$$-m' + m = -1$$

und da die Änderung von mg das entgegengesetzte Vorzeichen wie die von m hat, so kommt man zur obigen Gleichung.

Wir sehen, daß die Bedingung zwangsläufig erfüllt ist, wenn g' negativ ist.

Wir hätten g negativ voraussetzen können; wir hätten dann gefunden, daß die Regel allgemein g' positiv verlangt oder negativ mit der Bedingung

$$m'|g'| < m|g|.$$

Schließen wir den sehr speziellen Fall** $\pm m = \pm\frac{1}{2}$ mit $\pm m' = \pm\frac{1}{2}$ aus, so hat zusammengefaßt die Regel für die Asymmetrien die folgende Bedeutung: Für Werte der Richtungsquantenzahlen im Anfangs- und Endzustand mit gleichem Vorzeichen sind entweder die Projektionen der

---

* Für $m = 0$ verdoppelt sich der Anfangszustand nicht und es tritt keine Asymmetrie auf. Der Fall $m = 1/2$ ist vom allgemeinen Falle verschieden, weil der Endzustand in der obigen Gleichung $m' = 1/2$ entspricht, während für m größer als 1 die Gleichung notwendigerweise den negativen Wert $(-m')$ der Quantenzahl des Endzustandes liefert. Eine vollständige Diskussion des Falles $m = 1/2$ würde zeigen, daß die Asymmetrie in dem angegebenen Sinne unter folgenden Bedingungen auftritt:
$m' = 1/2$ mit g und g' von gleichem Vorzeichen,
$m' = 1/2$ mit g und g' von entgegengesetzten Vorzeichen und außerdem $m'|g'| < m|g|$,
$m' = 3/2$ mit g und g' von entgegengesetzten Vorzeichen,
$m' = 3/2$ mit g und g' von gleichem Vorzeichen und $m'|g'| < m|g|$.
Nur die beiden letzten Bedingungen ($m' = 3/2$) führen zu den gleichen Folgerungen wie der allgemeine Fall ($m > 1/2$).

** Diesem Falle entspricht eine Absorptionslinie, die im ordentlichen und außerordentlichen Spektrum genau die gleiche Lage mit verschiedenen Intensitäten hat.

magnetischen Momente auf die Achse in diesen beiden Zuständen entgegengesetzt gerichtet, oder aber, wenn sie die gleiche Richtung haben, ist die Projektion des magnetischen Momentes im Endzustand kleiner als die Projektion im Anfangszustand.

Diese Regel für die Asymmetrien sollte bei der Untersuchung der Übergänge, die zu den Absorptionsspektren der Kristalle der seltenen Erden führen, nicht außer acht gelassen werden.

V. Transversaleffekt. Außerordentliches Spektrum.

Steht das Strahlenbündel senkrecht auf der gemeinsamen Richtung von Achse und Feld, so ist die Aufspaltung des ordentlichen Spektrums dieselbe, wie bei der longitudinalen Beobachtung, mit dem einzigen Unterschied, daß die Komponenten geradlinig polarisiert sind. Wir brauchen daher nur das außerordentliche Spektrum zu untersuchen (elektrischer Vektor der Welle parallel der optischen Achse und dem Felde).

Nach unserer Theorie muß das außerordentliche Spektrum durch die Übergänge $\pm m' = \pm m$ gegeben sein. Im Magnetfelde liefern die $+ m$ und $- m$ entsprechenden Übergänge ein Dublett, was der Erfahrung entspricht.

Abgesehen vom Polarisationszustand darf kein Artunterschied zwischen der magnetischen Beeinflussung der Linien des außerordentlichen und des ordentlichen Spektrums existieren, wenn das Magnetfeld der Achse parallel ist. In der Tat sind die größten Dublettaufspaltungen in beiden Fällen von der gleichen Größenordnung. Außerdem zeigt sich die Intensitätsasymmetrie paramagnetischer Herkunft*, ebenso wie im ordentlichen Spektrum; die Erfahrung lehrt, daß abgesehen von einzelnen Ausnahmen die Regel für die Asymmetrien dieselbe ist.

Den sehr viel verwickelteren Fall, daß das Magnetfeld senkrecht zur optischen Achse steht, wollen wir nicht untersuchen; ich beschränke mich auf den Hinweis, daß die Beeinflussung der Linien wesentlich von der Lage des Feldes gegen die Achse abhängt, wie schon gesagt wurde. Wir müssen auch bemerken, daß keinerlei Intensitätsasymmetrie paramagnetischen Ursprungs auftritt (jedenfalls nicht in merklichem Maße), wenn Feld und Achse senkrecht aufeinander stehen.

---

* Dieser Asymmetrie überlagert sich oft eine Asymmetrie anderer Art wie im Falle des ordentlichen Spektrums (vgl. oben).

VI. Bemerkungen über den Zeemaneffekt in den Kristallen der seltenen Erden.

Wir sagten schon, daß die großen Aufspaltungen der Dubletts und das Auftreten zweier entgegengesetzter Richtungen für die Zirkularpolarisation dieser Dubletts unter Zugrundelegung der Landéschen Zerlegungsfaktoren unerklärlich erscheinen. Es ist nicht unmöglich, daß das innere elektrische Feld einen dem Paschen-Backeffekt entsprechenden Effekt hervorruft*. Dies ist der Fall, wenn die Wirkung des elektrischen Feldes auf den resultierenden Drehimpuls (Quantenzahl l) über die reziproke Wirkung (ls) überwiegt; es ist augenblicklich aber nicht möglich, die Frage zu entscheiden, weil man dazu eine vertiefte Untersuchung über die Folge der Absorptionslinien ausführen muß und da man andererseits für die Ionen der seltenen Erden die Energieunterschiede der Multipletterme nicht kennt.

Offenbar würde ein elektrischer Paschen-Backeffekt die magnetischen Momente der Ionen ändern; das könnte eine Erklärung dafür liefern, warum wir für das Ion Ce^{+++} im Tysonit und Parisit durch Messungen der paramagnetischen Rotationspolarisation 1 Bohrsches Magneton** gefunden haben, anstatt $gj = 2{,}14$, dem Wert, der für den Grundzustand aus den Messungen von Cabrera*** und St. Meyer**** ebenso wie aus einer Arbeit von Hund† hervorgeht. Im Ce^{+++}-Ion ist nur ein magnetisch wirksames Elektron vorhanden ($s = \frac{1}{2}$) und ein dem Magneton gleiches Moment bedeutet, daß nur das Eigenmoment dieses Elektrons eine Rolle spielt: wenn durch den Einfluß des elektrischen Feldes ein Bruch der Bindung (ls) eintritt und wenn außerdem das Energieminium im Grundzustand $m_l = 0$ entspricht, so macht sich der Drehimpuls nicht mehr bemerkbar. Aber diese Deutung ist sehr hypothetisch.

Außerdem sieht man nicht ein, wie man unter Erhaltung der Regel $\Delta m_s = 0$, die beim magnetischen Paschen-Backeffekt immer beobachtet worden ist, die großen Aufspaltungen mit den beiden Richtungen des Zeemaneffektes bekommen kann.

---

* Diese Hypothese ist mir von H. A. Kramers vorgeschlagen worden.

** Jean Becquerel und W. J. de Haas, Comm. Leiden Nr. 193a und Nr. 199a.

*** B. Cabrera, C. R. **180**, 668, 1925.

**** St. Meyer, Phys. ZS. **26**, 1 und 478, 1925.

† F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 855, 1925. Linienspektren und periodisches System der Elemente, S. 179, 1927.

Eine weitere Frage ist die nach der Art der Übergänge, die zur Entstehung der Absorptionsbanden führen. Es erscheint nicht zweifelhaft, daß für die dreiwertigen Ionen der seltenen Erden im Anfangszustand, der bei den tiefsten Temperaturen (1,3° abs.) der Grundzustand ist (beeinflußt und zerlegt durch das elektrische Feld), als aktive Elektronen die der unvollständigen Schale ($n = 4$, $l_i = 3$) anzusehen sind; es scheint, als ob die Energieänderungen bei den Übergängen zu den Schalen $n = 5$ oder $n = 6$ zu groß sind, um im sichtbaren Spektrum Absorptionslinien zu geben*. Es würde sich also um eine Umlagerung der Anordnung der unvollständigen Schale unter der Wirkung des Lichtes handeln: die Anomalien des Zeemaneffektes wären ein Anzeichen für große Änderungen des magnetischen Moments bei diesen Umlagerungen.

* Dagegen könnten die Übergänge nach $n = 5$ die ultravioletten Banden mit großem paramagnetischen Drehungsvermögen liefern, wie etwa die außerordentlich intensive Bande, die nach dem Ladenburgschen Gesetz für Ce^{+++} im Tysonit und Parisit in der Gegend von $\lambda = 2370$ Å liegen muß. (J. B. und W. J. de Haas, l. c.)

Zur Quantelung des asymmetrischen Kreisels. II.

Von **H. A. Kramers** und **G. P. Ittmann** in Utrecht.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1929.)

In dieser Arbeit werden Formeln entwickelt, welche im Gebiet großer Werte der Impulsquantenzahl des asymmetrischen Kreisels die Lage der Energieniveaus zu berechnen gestatten. § 1. Einleitung. § 2. Die Laméschen Funktionen als elliptische Funktionen. § 3. Das asymptotische Gesetz der halbzahligen Quantisierung. § 4. Die Aufspaltung der Niveaupaare. § 5. Das allgemeine Bild der Energieniveaus. § 6. Das asymptotische Gesetz der viertelzahligen Quantisierung. § 7. Numerisches Beispiel.

§ 1. Einleitung. In einer früheren Arbeit* unter demselben Titel wurde gezeigt, wie das Problem der Quantelung des asymmetrischen Kreisels auf die Bestimmung der Eigenfunktionen und Eigenwerte der gewöhnlichen Laméschen Differentialgleichung zurückgeführt werden kann. In jener Arbeit wurde kurz und ohne Beweis angedeutet, in welcher Weise die so erhaltene Quantisierung mit der Quantisierung nach der Methode der Phasenintegrale zusammenhängt und wie man sich mit Hilfe dieses Zusammenhanges leicht über die angenäherte Lage der Energieniveaus orientieren kann. In der vorliegenden Arbeit werden wir auf diese Frage näher eingehen und Formeln ableiten, welche die Lage der Energieniveaus asymptotisch darstellen im Bereiche, wo die Quantenzahl j des totalen Impulsmoments große Werte hat. Obgleich es sich also streng genommen nur um das rein mathematische Problem der asymptotischen Bestimmung der Eigenwerte der Laméschen Gleichung für große j-Werte handelt, dürften unsere Methoden und Resultate trotzdem in physikalischer Hinsicht einiges Interesse beanspruchen. Außerdem werden wir so die Gelegenheit haben, den in I ausgesprochenen Satz über die Reihenfolge der Energieniveaus näher zu diskutieren.

§ 2. Die Laméschen Funktionen als elliptische Funktionen. Wir übernehmen die Bezeichnung unserer vorigen Arbeit. Zunächst empfiehlt es sich, bei der Behandlung der Laméschen Gleichung (16), I, in wohlbekannter Weise elliptische Argumente einzuführen. Wir definieren

$$\zeta = \int_{\lambda}^{\infty} \frac{d\lambda}{\sqrt{4(\lambda - a)(\lambda - b)(\lambda - c)}}, \tag{1}$$

* H. A. Kramers und G. P. Ittmann, ZS. f. Phys. **53**, 553, 1929. Im folgenden mit I zitiert.

wodurch λ eine von der Weierstrassschen $\mathfrak{p}$-Funktion nur um eine Konstante verschiedene elliptische Funktion vom komplexen Argument ζ wird. Die halben Perioden bezeichnen wir mit ω_1, ω_2, ω_3:

$$\lambda = \mathfrak{p}(\zeta) + \frac{a+b+c}{3}. \quad \lambda(\omega_1) = a, \quad \lambda(\omega_2) = b, \quad \lambda(\omega_3) = c. \tag{2}$$

Gl. (16) I nimmt die Form an:

$$\frac{d^2 L}{d\zeta^2} - j(j+1)(\lambda - \lambda_0) L = 0, \tag{3}$$

wo λ_0 mit der Energie des Kreisels durch

$$\lambda_0 = \frac{8\pi^2 E}{h^2 j(j+1)}, \qquad c < \lambda_0 < a \tag{4}$$

zusammenhängt. Die Laméschen Funktionen sind elliptische Funktionen in der ζ-Ebene von der Form:

$$L = (\lambda - a)^\alpha (\lambda - b)^\beta (\lambda - c)^\gamma P(\lambda), \tag{5}$$

wo die Exponenten α, β und γ die Werte 0 und $\frac{1}{2}$ annehmen können, wo $P(\lambda)$ ein Polynom vom Grade $\frac{j}{2} - \alpha - \beta - \gamma$ ist, dessen Nullpunkte zwischen c und a liegen. Sind p Exponenten gleich $\frac{1}{2}$, die übrigen gleich 0, so haben wir eine Funktion $(p+1)$-ter Art vor uns. Je nachdem der betreffende Exponent 0 oder $\frac{1}{2}$ ist, wird an der Stelle ω_i der Wert von $\frac{dL}{d\zeta}$ oder von L selbst verschwinden und wird L periodisch sein mit der Periode $2\omega_i$ oder $4\omega_i$.

Wir führen noch zwei reelle Variablen v und w ein, die beide in ω_2 den Wert 0 annehmen und sich parallel der reellen bzw. imaginären ζ-Achse erstrecken. In v bzw. w nimmt (3) folgende Gestalt an:

$$\frac{d^2 V}{dv^2} - j(j+1)(\lambda(v) - \lambda_0) V = 0, \quad c \leqq \lambda(v) \leqq b, \tag{6}$$

$$\frac{d^2 W}{dw^2} + j(j+1)(\lambda(w) - \lambda_0) W = 0, \quad b \leqq \lambda(w) \leqq a. \tag{7}$$

$\lambda(v)$ ist eine gerade periodische Funktion mit der Periode $2|\omega_1|$ und nimmt im Intervall $0 \to |\omega_1|$ von b bis c monoton ab. $\lambda(w)$ ist gerade und hat die Periode $2|\omega_3|$; im Intervall $0 \to |\omega_3|$ nimmt sie monoton von b bis a zu.

Die Gleichungen (6) und (7) eignen sich besonders zur allgemeinen Diskussion der Eigenwerte von (3) und zur Anwendung des Wentzel-Brillouinschen Approximationsverfahrens bei der asymptotischen Be-

stimmung der Eigenfunktionen und der Eigenwerte*. Die Grenzbedingungen, auf die bei der Lösung von (6) und (7) geachtet werden soll, besagen, in Übereinstimmung mit den oben erwähnten Eigenschaften von $L(\zeta)$, daß $V(v)$ und $W(w)$ zu gleicher Zeit gerade oder ungerade Funktionen sind. Weiter ist $V(v)$ periodisch mit der Periode $2|\omega_1|$ oder $4|\omega_1|$, während $V(v)$ oder $\frac{dV}{dv}$ bei $v = |\omega_1|$ verschwindet, je nachdem $\gamma = \frac{1}{2}$ oder $\gamma = 0$. Ebenso ist $W(w)$ periodisch mit der Periode $2|\omega_3|$ oder $4|\omega_3|$, und es verschwindet W oder $\frac{dW}{dw}$ für $w = |\omega_3|$, je nachdem $\alpha = \frac{1}{2}$ oder $\alpha = 0$.

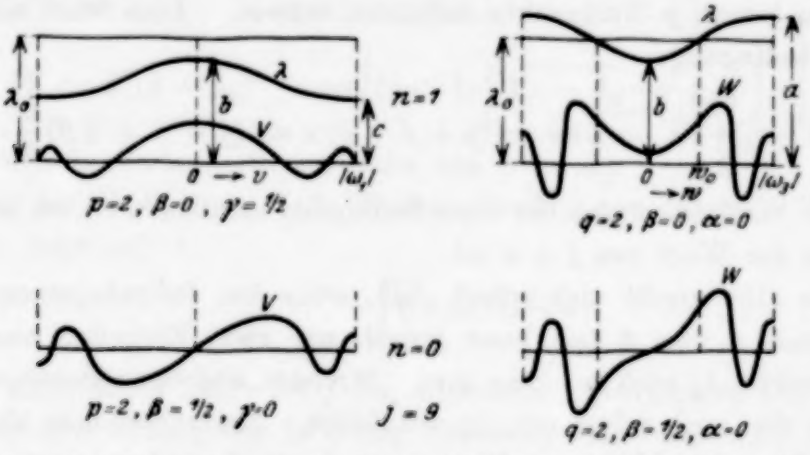


Fig. 1. Schematische Darstellung zweier Laméfunktionen als doppelperiodische Funktionen.

Wenn p die Anzahl der Nullstellen von $V(v)$ zwischen 0 und $|\omega_1|$ und q die Anzahl von Nullstellen von $W(w)$ zwischen 0 und $|\omega_3|$ ist, so gilt:

$$\left.\begin{aligned} 2(p+q+\alpha+\beta+\gamma) &= j, \quad & p &= \frac{j+n-2\beta-4\gamma}{4}, \\ 2(p+\gamma)-2(q+\alpha) &= n, \quad & q &= \frac{j-n-2\beta-4\alpha}{4}, \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

wo n die in I eingeführte zweite Quantenzahl des asymmetrischen Kreisels ist. Fig. 1 möge für die Fälle $j = 9$, $n = 1$, $\alpha = 0$, $\beta = 0$, $\gamma = \frac{1}{2}$ und $j = 9$, $n = 0$, $\alpha = 0$, $\beta = \frac{1}{2}$, $\gamma = 0$ den Verlauf der Funktionen V und W illustrieren.

§ 3. Das asymptotische Gesetz der halbzahligen Quantisierung. Wir betrachten zunächst den Fall $\lambda_0 > b$. Aus (6) ergibt sich,

* G. Wentzel, ZS. f. Phys. **38**, 518, 1926; L. Brillouin, C. R. **183**, 24, 1926. Siehe auch H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **39**, 828, 1926.

daß V''/V überall negativ ist und daß die V-Kurve also überall ihre konkave Seite der v-Achse zuwendet, d. h. oszillatorischen Charakter hat. Die Wentzel-Brillouinsche Lösung lautet also in zweiter Näherung*:

$$V = (\lambda_0 - \lambda)^{-1/4} \cos\left\{\int_0^v (j + \tfrac{1}{2}) \sqrt{\lambda_0 - \lambda}\, dv + \varphi\right\}, \tag{9}$$

wo wir $j(j+1)$ aus (6) durch $(j+\frac{1}{2})^2$ ersetzt haben. Dem Fall V gerade, $\beta = 0$ entspricht $\varphi = 0$, V ungerade, $\beta = \frac{1}{2}$ dagegen $\varphi = -\pi/2$. Damit V einer Laméfunktion entspricht, muß entweder V oder $\frac{dV}{dv}$ für $v = |\omega_1|$ verschwinden, je nachdem $\gamma = \frac{1}{2}$ oder $\gamma = 0$, während zwischen 0 und $|\omega_1|$ noch p Nullpunkte auftreten müssen. Dies führt sofort zur Quantenbedingung:

$$(j + \tfrac{1}{2}) \int_0^{|\omega_1|} \sqrt{\lambda_0 - \lambda}\, dv = (p + \beta + \gamma)\pi = (j + n + 2\beta)\frac{\pi}{4}. \tag{10}$$

Die Annäherung, mit der diese Bedingung erfüllt ist, ist um so besser, je größer der Wert von $j + n$ ist.

Aus (10) ergibt sich sofort, daß, wenn bei festgehaltenem β die Quantenzahl n wächst (sie kann jeweils um zwei Einheiten zunehmen) der Eigenwert λ_0 auch wachsen muß. Strenger und ohne Benutzung von (9) wäre dies auch sofort aus (6) abzuleiten. Betrachtet man aber zwei nur um Eins verschiedene n-Werte, von denen dem niedrigeren $\beta = \frac{1}{2}$, dem höheren $\beta = 0$ entspricht, so ergeben sich aus (10) zwei zusammenfallende Eigenwerte. Dies war der Sinn der Behauptung in der dritten Fußnote auf S. 563 in I. In Wirklichkeit fallen die zwei Eigenwerte nicht genau zusammen, und zwar gehört dem größeren n-Werte der größere Eigenwert. Mit Rücksicht auf den Charakter der $\lambda(v)$-Funktion ließe diese Tatsache sich schon aus Gleichung (6) ableiten; sie leuchtet aber sofort ein, wenn man das Wentzel-Brillouinsche Verfahren zur Lösung von (7) heranzieht.

In (7) hat der Faktor $(\lambda - \lambda_0)$ einen Nullpunkt w_0 zwischen $w = 0$ und $w = |\omega_3|$:

$$\lambda(w_0) = \lambda_0. \tag{11}$$

Im Bereiche $0 \to w_0$ ist W''/W positiv und wendet die W-Kurve der w-Achse ihre konvexe Seite zu: im Bereiche $w_0 \to |\omega_3|$ ist W''/W negativ und zeigt die W-Kurve oszillatorischen Charakter. Von $w = w_0$ bis $w = 0$ nimmt W nach der Art einer exponentiellen Funktion schnell

* H. A. Kramers, ebenda **39**, 834, 1926.

ab und es ist klar, daß ein kleiner Zuwachs in λ_0 den W-Wert bei $w = 0$ sehr schnell wachsen läßt, wenn das Verhalten von W bei $w = |\omega_3|$ dasselbe bleibt. Hieraus folgt, daß dem Übergang von einer Eigenfunktion, wo $\beta = \frac{1}{2}$, zu einer, wo $\beta = 0$ und n also um 1 größer ist, ein kleiner Zuwachs des Eigenwertes entspricht.

Die Wentzel-Brillouinsche Näherungslösung von (7) nimmt in den erwähnten zwei Bereichen folgende Form an:

$$0 \leqq w < w_0,$$

$$W = (\lambda_0 - \lambda)^{-1/4} \left\{ e^{-(j+1/2)\int_w^{w_0} \sqrt{\lambda_0 - \lambda}\, dw} + f e^{+(j+1/2)\int_w^{w_0} \sqrt{\lambda_0 - \lambda}\, dw} \right\}. \tag{12}$$

$$w_0 < w \leqq |\omega_3|,$$

$$W = F(\lambda - \lambda_0)^{-1/4} \cos\left\{ (j + \tfrac{1}{2}) \int_{w_0}^{w} \sqrt{\lambda - \lambda_0}\, dw + \varphi \right\}. \tag{13}$$

Beide Formeln versagen in der Nähe von $w = w_0$.

Aus der Bedingung, daß W eine gerade oder ungerade Funktion sein soll, folgt sofort

$$f = \pm e^{-2\int_0^{w_0} (j+1/2)\sqrt{\lambda_0 - \lambda}\, dw}. \tag{14}$$

Wenn j nicht klein ist, wird f im allgemeinen, verglichen mit 1, sehr klein sein und können wir in erster Näherung den Term mit f vernachlässigen. Die Frage, wie F und φ zu wählen sind, damit (12) und (13) denselben Zweig der Lösung der Differentialgleichung (7) darstellen, ist nun sofort dahin zu beantworten, daß

$$F = 2, \qquad \varphi = -\frac{\pi}{4} \tag{15}$$

sein muß. Der Beweis dieses Anschlusses wurde unter gewissen einschränkenden Bedingungen von einem der Verfasser gegeben*, wurde aber seitdem allgemeiner und einfacher in der Dissertation von Herrn Zwaan** durchgeführt.

Die Festsetzung von φ macht es zunächst möglich, unter Heranziehung der Grenzbedingungen für W, aufs neue die Quantenbedingung für die Energie abzuleiten. Die Größe W oder $\frac{dW}{dw}$ muß nämlich für $w = |\omega_3|$ verschwinden, je nachdem der Exponent α gleich $\frac{1}{2}$ oder 0 ist, und außerdem muß W im Intervall $w_0 < w < |\omega_3|$ q Nullpunkte haben

* H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **39**, 828, 1926.
** A. Zwaan, Arch. Néerl. 1929, Kap. III, § 2.

(in $0 < w < w_0$ kommen keine Nullpunkte vor). Diese Bedingung führt zusammen mit (15) sofort zur Quantenbedingung:

$$(j + \tfrac{1}{2}) \int_{w_0}^{|\omega_3|} \sqrt{\lambda - \lambda_0}\, dw = (q + \alpha + \tfrac{1}{4})\pi = (j - n - 2\beta + 1)\frac{\pi}{4}. \quad (16)$$

Diese Gleichung ist tatsächlich identisch mit (10); man beweist nämlich einfach, z. B. durch komplexe Integration in der λ-Ebene, daß die Summe der in (10) und (16) auftretenden Integrale gerade gleich $\pi/2$ ist.

Die Quantenbedingungen (10) und (16) gestatten eine einfache geometrische Deutung. Schneidet man mittels des Ellipsoids:

$$a x^2 + b y^2 + c z^2 = \lambda_0 \quad (17)$$

die Einheitskugel

$$x^2 + y^2 + z^2 = 1, \quad (18)$$

so ist $8 \int_0^{|\omega_1|} \sqrt{\lambda_0 - \lambda}\, dv$ die Fläche des von den zwei Schnittkurven auf letzterer begrenzten Ringes, während $4 \int_{w_0}^{|\omega_3|} \sqrt{\lambda - \lambda_0}\, dw$ die Fläche jedes der übriggebliebenen Segmente darstellt. Unsere Quantenbedingungen besagen also, daß die Fläche eines solchen Segments einem ungeraden Vielfachen von $2\pi/(2j + 1)$ gleich sein muß; diese Vorschrift entspricht aber genau einer halbzahligen Quantisierung nach der Methode der Phasenintegrale, so wie sie in I auseinandergesetzt war (S. 564), und die Energieniveaus fallen mit den dort mit $E_{j-1/2}$, $E_{j-3/2}$, $E_{j-5/2}$ ... bezeichneten Größen zusammen.

§ 4. Die Aufspaltung der Niveaupaare. Die feine Aufspaltung der Niveaupaare berechnet man am einfachsten, indem man die kleine Änderung untersucht, welche die Phase φ in (13) infolge des Auftretens des zweiten Gliedes in (12) erleidet. Dazu muß man zuerst wissen, welche Werte von F und φ in (13) eingesetzt werden müssen, damit diese Formel im Bereiche $w_0 < w \leqq |\omega_3|$ denselben Zweig der Lösung von (7) asymptotisch darstellt wie das zweite Glied von (12) im Bereiche $0 \leqq w < w_0$. Einfache Überlegungen von derselben Art wie die von Kramers oder die von Zwaan beim Nachweis von (15) angestellten ergeben sofort folgenden Anschluß:

$$(\lambda_0 - \lambda)^{-1/4} e^{(j+1/2)\int_w^{w_0} \sqrt{\lambda_0 - \lambda}\, dw} \longleftrightarrow (\lambda - \lambda_0)^{-1/4} \cos\left|(j + 1/2)\int_{w_0}^{w} \sqrt{\lambda - \lambda_0}\, dw + \frac{\pi}{4}\right|. \quad (19)$$

Der genaue Anschluß von (12) an (13) wird also erhalten, wenn man zwei Ausdrücke von der Form (13) addiert; für den ersten gilt da-

bei $F = 2$, $\varphi = -\frac{\pi}{4}$, für den zweiten $F = f$, $\varphi = +\frac{\pi}{4}$. Es resultiert wieder ein Ausdruck von der Form (13), für den aber gilt:

$$F = 2, \qquad \varphi = -\frac{\pi}{4} + \frac{f}{2}. \tag{20}$$

Mit diesem φ-Wert führt die Grenzbedingung der Funktion W am Punkte $w = |\omega_3|$, anstatt zu (16), zur folgenden Quantisierungsregel:

$$(j + {}^1/_2) \int_{w_0}^{|\omega_3|} \sqrt{\lambda - (\lambda_0 + \Delta)}\, dw = \left(j - n - 2\beta + 1 - \frac{2f}{\pi}\right)\frac{\pi}{4}, \tag{21}$$

wo Δ die kleine Änderung des Eigenwertes infolge des Auftretens von f bezeichnet. Entwicklung nach Δ ergibt sofort:

$$\frac{\Delta}{2}(j + {}^1/_2) \int_{w_0}^{|\omega_3|} \frac{dw}{\sqrt{\lambda - \lambda_0}} = \frac{f}{2}. \tag{22}$$

Für die Aufspaltung $\Delta\lambda_0$ des Niveaupaares bekommen wir so [vgl. (14)]:

$$\Delta\lambda_0 = 2\Delta = \frac{4}{(2j+1)\int_{w_0}^{|\omega_3|} \frac{dw}{\sqrt{\lambda - \lambda_0}}} \cdot e^{-(2j+1)\int_0^{w_0} \sqrt{\lambda_0 - \lambda}\, dw}. \tag{23}$$

Der Schwerpunkt der beiden Niveaus wird natürlich im allgemeinen noch ein wenig gegen den sich aus (16) ergebenden Wert von λ_0 verschoben sein; die Aufspaltung selbst interessiert aber an erster Stelle. Sie wird hauptsächlich durch den exponentiellen Faktor bestimmt, denn das Integral im Nenner ist im allgemeinen von der Größenordnung 1. Wegen des Faktors $(j + {}^1/_2)$ im Exponenten ist die Aufspaltung außerordentlich klein, und zwar ist sie um so kleiner, je größer die Energie und die Quantenzahl n ist und je näher wir uns der reinen Drehung um die kleinste Trägheitsachse nähern.

Es ist noch von Interesse nachzuschauen, was aus (23) wird, wenn die beiden größten Trägheitsmomente einander fast gleich sind. Bezeichnen wir $b - c$ mit δ, so findet man, daß $\int_0^{w_0} \sqrt{\lambda_0 - \lambda}\, dw$ sich wie $\mathfrak{P}(\delta) \cdot \log \delta + \mathfrak{P}(\delta)$ ($\mathfrak{P}$ = Potenzreihe) entwickeln läßt und in erster Näherung, d. h. nur mit Berücksichtigung des konstanten Gliedes in den $\mathfrak{P}$,

$$\left.\begin{aligned}(j + {}^1/_2) \int_0^{w_0} \sqrt{\lambda_0 - \lambda}\, dw = \frac{n'}{2} \log 16 \frac{a-c}{b-c} n'^2 \\ - \frac{j + {}^1/_2 + n'}{2} \log (j + {}^1/_2 + n') + \frac{j + {}^1/_2 - n'}{2} \log (j + {}^1/_2 - n')\end{aligned}\right\} \tag{24}$$

ergibt, wo

$$n' = \frac{j+n}{2} + \beta \tag{25}$$

die von Kronig und Rabi beim symmetrischen Kreisel eingeführte Quantenzahl ist [vgl. I, (23)]. Das Integral im Nenner in (23) ist für kleines δ gleich $\frac{\pi(j+1/2)}{2n'(a-c)}$, und wir bekommen so eine Aufspaltung proportional $\delta^{n'}$, die sich wie folgt schreiben läßt:

$$\Delta\lambda_0 = \frac{(a-c)}{\pi(j+1/2)^2}\left(\frac{b-c}{a-c}\right)^{n'} \frac{(j+1/2+n')^{j+1/2+n'}}{(j+1/2-n')^{j+1/2-n'}} \cdot \frac{1}{(4n')^{2n'-1}}. \tag{26}$$

Wang* hat für diese Aufspaltung eine strenge Formel angegeben, die auch für kleine j-Werte zutrifft und die für große j tatsächlich in (26) übergeht.

§ 5. Das allgemeine Bild der Energieniveaus. Bisher haben wir nur stationäre Zustände betrachtet, für die der Eigenwert λ_0 größer ist als b. Mit geringfügigen Änderungen lassen sich die Rechnungen auf den Fall $\lambda_0 < b$ übertragen. Die Eigenwerte fallen wieder paarweise fast zusammen und sind derart, daß das Ellipsoid (17) aus der Kugeloberfläche (18) ein Segment um die z-Achse herum ausschneidet, dessen Fläche einem ungeraden Vielfachen von $2\pi/(2j+1)$ gleich ist. Wir geraten so zu den Energieniveaus, die in I (S. 564) mit $E_{-j+1/2}$, $E_{-j+3/2}, \cdots$ bezeichnet wurden. Die Abstände aufeinanderfolgender Niveaupaare sind sowohl für $\lambda_0 > b$ wie $\lambda_0 < b$ von der Grösenordnung $\Delta\lambda_0 \sim \frac{a-c}{j}$. Wenn λ_0 sehr nahe an a bzw. c liegt, findet man leicht:

$$\left.\begin{aligned} \Delta\lambda_0 &= 2\frac{\sqrt{(a-c)(a-b)}}{j+1/2}, \qquad \frac{a-\lambda_0}{a-c} \ll 1, \\ \Delta\lambda_0 &= 2\frac{\sqrt{(a-c)(b-c)}}{j+1/2}, \qquad \frac{\lambda_0-c}{a-c} \ll 1. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Falls λ_0 sehr nahe an b liegt, der klassischen unstabilen Rotation um die mittlere Trägheitsachse entsprechend, verlieren die bisher abgeleiteten Formeln ihre Gültigkeit. Wenn λ_0 nur wenig größer als b ist, sieht man z. B., daß die Größe f in (14) gar nicht mehr klein ist, die Anwendung von (12) wird illusorisch, und die Niveaus werden nicht mehr paarweise fast zusammenfallen. Ebenso bricht, auf Grund des kleinen Nenners $(\lambda_0-\lambda)^{1/4}$, der annähernde Charakter von (9) in der Nähe von $\lambda_0 = b$ zusammen.

* S. C. Wang, Phys. Rev. **34**, 249, 1929.

Im folgenden werden wir beweisen, daß in der Nähe von $\lambda_0 = b$ ein Übergangsgebiet besteht, wo die Energieniveaus in erster Näherung äquidistant liegen und einer Art viertelzahligen Quantisierung der Phasenintegrale entsprechen. In diesem Gebiet ist nämlich die Fläche des Segments, das von (17) aus (18) ausgeschnitten wird, annähernd gleich einem ungeraden Vielfachen von $2\pi/2(2j+1)$. Der Abstand zweier aufeinanderfolgender Niveaus ist hier von der Größenordnung $\Delta\lambda_0 \sim \frac{a-c}{j \log j}$ und die Anzahl der Niveaus im Übergangsgebiet von der Größenordnung $\log j$.

Fig. 2 am Schluß des folgenden Paragraphen gibt ein schematisches Bild der Lage der Energieniveaus.

§ 6. Das asymptotische Gesetz der viertelzahligen Quantisierung. Zum Beweis und zur näheren Präzisierung der vorangehenden Ausführungen betrachten wir wieder den Fall $\lambda_0 > b$, und zwar soll, wenn wir

$$\lambda_0 - b = \delta \tag{28}$$

setzen, δ klein sein verglichen mit $a - c$. Wir richten unsere Aufmerksamkeit auf die Differentialgleichung (6) und bemerken zuerst, daß (9) im Gebiete $\lambda_0 - \lambda \gg \delta$ noch immer eine brauchbare annähernde Lösung darstellt. Die Grenzbedingung verlangt nun, daß V eine gerade ($\beta = 0$) oder eine ungerade Funktion ($\beta = {}^1/_2$) sein soll. Früher bedeutete dies, daß $\varphi = 0$ bzw. $-\frac{\pi}{2}$ sein sollte; jetzt aber trifft dies, wegen des Versagens von (9) im Gebiet $\lambda_0 - \lambda \sim \delta$, nicht mehr zu. An die Stelle treten andere Ausdrücke für φ, die wir folgendermaßen ableiten.

Im erwähnten Gebiet läßt sich $\lambda(v)$ mit großer Annäherung darstellen durch:

$$\lambda(v) = b + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\lambda}{dv^2}\right)_0 v^2 = b - (a-b)(b-c)v^2. \tag{29}$$

Führen wir die dimensionslosen Größen ε und x ein mittels

$$\varepsilon = \delta \sqrt{\frac{j(j+1)}{(a-b)(b-c)}}, \tag{30}$$

$$x = v \sqrt[4]{j(j+1)(a-b)(b-c)}, \tag{31}$$

so geht (6), wenn noch für λ der Ausdruck (29) eingesetzt wird, über in

$$\frac{d^2V}{dx^2} + (x^2 + \varepsilon)V = 0. \tag{32}$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ergibt sich in der Form eines Laplaceschen Integrals folgendermaßen:

$$A = k e^{\frac{i x^2}{2}} \int_P^Q e^{-i t^2 - 2 x t} t^{-\frac{\varepsilon i + 1}{2}} dt, \tag{33}$$

wo P und Q unendlich weit entfernt liegen in Richtungen, wo der Integrand exponentiell verschwindet, und wo k eine beliebige komplexe Zahl ist. Wir wählen denjenigen Integrationsweg, wo arg t von $-\frac{\pi}{4}$ in P bis $+\frac{3\pi}{4}$ in Q anwächst, und bestimmen mit Hilfe der Sattelpunktmethode einen asymptotischen Ausdruck für A, der für numerisch große Werte von x (etwa $x \sim j^{1/4}$) angenäherte Gültigkeit hat. Zu diesem Zweck behandeln wir das Integral in folgender wohlbekannter Weise*:

$$\int_P^Q g(t) e^{f(t)} dt \sim g(t_0) e^{f(t_0)} \int e^{1/2 f''(t_0)(t-t_0)^2} dt = \pm \sqrt{\frac{2\pi}{-f''(t_0)}}\, g(t_0) e^{f(t_0)}, \tag{34}$$

wo t_0 einen Sattelpunkt von $f(t)$ bezeichnet: $(f'(t_0) = 0)$. Es ist erlaubt und es empfiehlt sich, folgende Wahl zu treffen:

$$g(t) = t^{-1/2}, \qquad f(t) = -i t^2 - 2 x t - \frac{\varepsilon i}{2} \log t \tag{35}$$

und den Sattelpunkt

$$t_0 = \frac{i}{2}(x + \sqrt{x^2 + \varepsilon}) \tag{36}$$

anzunehmen. Das Resultat der Anwendung von (34) auf die Berechnung von (33) läßt sich folgenderweise schreiben:

$$A = k \sqrt{\pi}\, e^{\frac{\varepsilon\pi}{4} + i\frac{\pi}{2} + \frac{\varepsilon i}{4} \log \frac{4e}{\varepsilon}} \cdot (x^2 + \varepsilon)^{-1/4} e^{-i \int_0^x \sqrt{x^2 + \varepsilon}\, dx}. \tag{37}$$

Der Realteil von A (37) fällt also, bis auf einen konstanten Faktor, eben mit der Lösung (9) zusammen im Gebiete, wo λ durch (29) darstellbar ist. Man überzeugt sich leicht, daß im Gebiet $x \sim j^{1/4}$, d. h. $v \sim j^{-1/4}$, die Fehler in der Darstellung (9) auch für beliebig kleine ε-Werte immer noch klein sind von der relativen Größenordnung $j^{-1/4}$. Wir haben also in (33) eine Funktion, deren Realteil sich einerseits der angenäherten Lösung (9) anschließt, während sie für sehr kleine v-Werte die Differentialgleichung sofort für beliebig kleine ε-Werte löst.

Die Bestimmung der Phase φ in (9) läuft nun auf die Frage hinaus, wie groß das Argument der komplexen Konstante k zu wählen ist,

* Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik I, S. 435. A. Zwaan, Arch. Néerl. 1929, Kap. III, § 6.

damit der Realteil von A (33) der Grenzbedingung im Punkte 0 genügt. Bezeichnen wir mit A_0 den Wert von (33) für $x = 0$ und mit A_0' den Wert von $\frac{dA}{dx}$ in diesem Punkt, so stellt $\pm R(iA/A_0)$ offenbar diejenige reelle Lösung von (32) dar, für die $V(x=0)$ gleich Null ist ($\beta = \frac{1}{2}$), während $\pm R(iA/A_0')$ die reelle Lösung gibt für die $\frac{dV}{dx}(x=0) = 0$ ($\beta = 0$). Die Ausdrücke für A_0 und A_0' führen offenbar zu Γ-Integralen, und man findet

$$\left.\begin{aligned} A_0 &= k\int_P^Q e^{-it^2} t^{-\frac{\varepsilon i+1}{2}}\,dt = \pi k e^{\frac{\varepsilon\pi}{8}+\frac{5}{8}\pi i}\,\Gamma^{-1}({}^3\!/_4 + i\varepsilon/4),\\ A_0' &= -2k\int_P^Q e^{-it^2} t^{-\frac{\varepsilon i-1}{2}}\,dt = -2\pi k e^{\frac{\varepsilon\pi}{8}+\frac{7}{8}\pi i}\,\Gamma^{-1}({}^1\!/_4 + i\varepsilon/4). \end{aligned}\right\} \quad (38)$$

Für kleine Werte von ε lassen sich die Γ-Funktionen nach Potenzen von ε entwickeln, und in erster Näherung gilt, wenn η die Eulersche Konstante darstellt:

$$\left.\begin{aligned} \arg\Gamma^{-1}({}^3\!/_4 + i\varepsilon/4) &= -\frac{\varepsilon}{4}\frac{\Gamma'}{\Gamma}({}^3\!/_4) = \frac{\varepsilon}{4}(3\log 2 + \eta - \pi/2),\\ \arg\Gamma^{-1}({}^1\!/_4 + i\varepsilon/4) &= -\frac{\varepsilon}{4}\frac{\Gamma'}{\Gamma}({}^1\!/_4) = \frac{\varepsilon}{4}(3\log 2 + \eta + \pi/2). \end{aligned}\right\} \quad (39)$$

Für großes ε gilt asymptotisch nach der Stirlingschen Formel:

$$\left.\begin{aligned} \arg\Gamma^{-1}({}^3\!/_4 + i\varepsilon/4) &\sim -\frac{\pi}{8} - \frac{\varepsilon}{4}\log\frac{\varepsilon}{4e},\\ \arg\Gamma^{-1}({}^1\!/_4 + i\varepsilon/4) &\sim +\frac{\pi}{8} - \frac{\varepsilon}{4}\log\frac{\varepsilon}{4e}. \end{aligned}\right\} \quad (40)$$

Der Phasenwinkel $-\varphi$ wird nun gemäß obiger Vorschrift erhalten, wenn man das Argument von A_0 bzw. A_0' in (38) vom um $\pi/2$ vermehrten Argument des ersten exponentiellen Faktors in (37) abzieht. Wir erhalten:

$$\left.\begin{aligned} \beta = {}^1\!/_2,\quad \varphi &= -\frac{3\pi}{8} - \frac{\varepsilon}{4}\log\frac{4e}{\varepsilon} + \arg\Gamma^{-1}({}^3\!/_4 + i\varepsilon/4),\\ \beta = 0,\quad \varphi &= -\frac{\pi}{8} - \frac{\varepsilon}{4}\log\frac{4e}{\varepsilon} + \arg\Gamma^{-1}({}^1\!/_4 + i\varepsilon/4). \end{aligned}\right\} \quad (41)$$

Bei φ darf noch nach Belieben $\pm\pi$ addiert werden; wir haben hier die Phase so eingerichtet, daß die für kleine x nicht-negative Lösung von (32)

erhalten wird. Aus (39) und (40) entnehmen wir, daß für $\beta = \frac{1}{2}$ die Phase von $-\frac{3\pi}{8}$ für $\varepsilon = 0$ bis $-\frac{\pi}{2}$ für $\varepsilon \to \infty$ abnimmt, während für $\beta = 0$ die Phase von $-\frac{\pi}{8}$, nach anfänglicher Abnahme für $\varepsilon \to \infty$ bis 0 ansteigt.

Indem wir noch die weiteren Bedingungen, denen V genügen soll, in Betracht ziehen (p Nullpunkte zwischen 0 und $|\omega_1|$, $\gamma = 0$ oder $\frac{1}{2}$), gelangen wir auf Grund des Ausdruckes (9) sofort zu den folgenden, zu (10) analogen Quantenbedingungen:

$$(j + {}^1/_2) \int_0^{|\omega_1|} \sqrt{\lambda_0 - \lambda}\, dv$$

$$= (j + n + {}^1/_2) \frac{\pi}{4} + \frac{\varepsilon}{4} \log \frac{4e}{\varepsilon} - \arg \Gamma^{-1} ({}^1/_4 + \beta + i\varepsilon/4). \quad (42)$$

Für sehr kleines ε dürfen wir also schreiben:

$$4 \int_0^{|\omega_1|} \sqrt{\lambda_0 - \lambda}\, dv = (j + n + {}^1/_2) \frac{2\pi}{2j + 1}, \quad (43)$$

womit die auf S. 225 erwähnte viertelzahlige Quantisierung nachgewiesen ist, denn das linke Glied von (43) stellt ja die Fläche des von (17) aus (18) ausgeschnittenen Segments dar.

Wir können (42) weiter dazu benutzen, eine angenäherte Formel für die Eigenwerte im Bereich eines sehr kleinen ε abzuleiten. Zu diesem Zweck berechnen wir das links stehende Integral für kleine Werte von $\delta = \lambda_0 - b$. Dies Integral läßt sich in die Form $\log \delta \cdot \mathfrak{P}(\delta) + \mathfrak{P}(\delta)$ entwickeln, und zwar findet man, wenn man δ mittels (30) wieder durch ε ersetzt und Glieder mit ε^2, ε^3 ... vernachlässigt:

$$(j + {}^1/_2) \int_0^{|\omega_1|} \sqrt{\lambda_0 - \lambda}\, dv = (j + {}^1/_2)\tau + \frac{\varepsilon}{4} \log \frac{(j + {}^1/_2)\, 8e \sin 2\tau}{\varepsilon}, \quad (44)$$

wo τ ein Winkel zwischen 0 und $\pi/2$ ist, definiert durch

$$\operatorname{tg} \tau = \sqrt{\frac{b - c}{a - b}}. \quad (45)$$

Wenn wir eine reelle Zahl n_0 definieren durch

$$(j + {}^1/_2)\tau = (j + n_0 + {}^1/_2) \frac{\pi}{4}, \quad (46)$$

so gibt ein Vergleich von (42) und (44) und Benutzung von (39):

$$(j + n_0 + {}^1/_2)\frac{\pi}{4} + \frac{\varepsilon}{4}\log\frac{(j+{}^1/_2)\,8\,e\sin 2\tau}{\varepsilon}$$
$$= (j + n + {}^1/_2)\frac{\pi}{4} + \frac{\varepsilon}{4}\log\frac{4e}{\varepsilon} - \frac{\varepsilon}{4}\left(3\log 2 + \eta + (1-4\beta)\frac{\pi}{2}\right).$$

Die Glieder mit $\varepsilon\log\varepsilon$ heben sich gerade auf und man bekommt folgende Näherungsformel für die Eigenwerte:

$$\lambda_0 - b = \frac{n - n_0}{j + {}^1/_2}\,\frac{\pi\sqrt{(a-b)(b-c)}}{\log[(j+{}^1/_2)\,16\,e^{\eta}\sin 2\tau] + (1-4\beta)\,\frac{\pi}{2}}. \qquad (47)$$

Aus dieser Formel, die offenbar sowohl für negative wie positive Werte von $n - n_0$ gültig ist, erkennt man, daß für große j-Werte die Eigenwerte in diesem Gebiet äquidistant liegen, und zwar gilt für den Abstand aufeinanderfolgender Eigenwerte:

$$\Delta\lambda_0 \simeq \frac{\pi\sqrt{(a-b)(b-c)}}{(j+{}^1/_2)\log(j+{}^1/_2)}. \qquad (48)$$

Sie liegen also im Verhältnis $1/\log(j+{}^1/_2)$ dichter beieinander als die übrigen Eigenwerte. Dieser Umstand hängt offenbar nahe damit zusammen, daß die Periode der Präzession bei der klassischen Bewegung logarithmisch unendlich wird, wenn λ_0 sich b nähert (Instabilität der Rotation um die mittlere Trägheitsachse). Der Term $1 - 4\beta$ im Nenner von (47), der bei wachsendem n abwechselnd den Wert 1 und -1 annimmt, bewirkt, daß die Niveaus schon von Anfang an die Neigung haben, sich paarweise in der Weise zusammenzuschließen, wie es für nicht kleines $\lambda_0 - b$ durchaus der Fall ist.

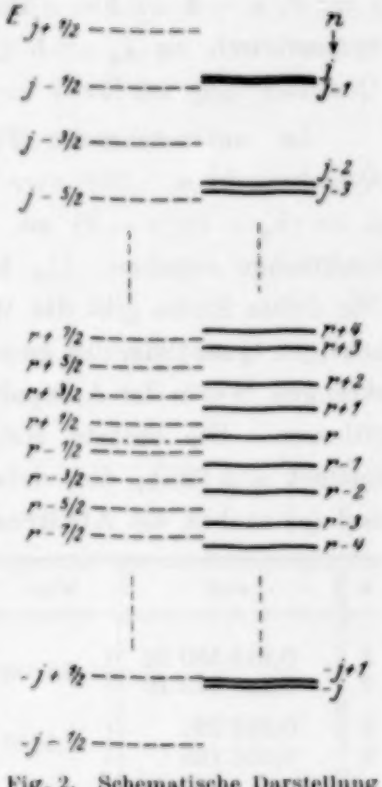


Fig. 2. Schematische Darstellung der allgemeinen Lage der Energieniveaus beim asymmetrischen Kreisel.

Die Anzahl der Eigenwerte im Übergangsgebiet wird von der Ordnung $\log j$ sein, denn wenn $n - n_0$ groß von dieser Ordnung wird, sind die Paare praktisch schon zusammengerückt und beansprucht (47) keine Gültigkeit mehr. Die Größe ε ist nämlich jetzt von der Größenordnung Eins geworden und die Phasen in (41) haben schon fast ihre Endwerte 0 und $\pi/2$ angenommen.

Mittels der Formeln (42) mit den Γ-Funktionen kann man die Verhältnisse im ganzen Übergangsgebiet genauer darstellen.

In Fig. 2 sind die in dieser Arbeit abgeleiteten Eigenschaften der Energieniveaus für einen großen j-Wert schematisch dargestellt. Die gestrichelten Linien stellen die Energiewerte $E_{j+1/2}$, $E_{j-1/2}$, $E_{j-3/2}$, ... (I, S. 564) dar, bei denen die Fläche des von (17) aus (18) ausgeschnittenen Segments einem ganzzahligen Vielfachen von $2\pi/(2j+1)$ gleich ist. Die ausgezogenen Linien stellen die wirklichen Energieniveaus dar. Die Punkt-Strichlinie entspricht der Energie der reinen Rotation um die mittlere Trägheitsachse. Der n-Wert desjenigen stationären Zustandes, dessen Energieinhalt dieser Energie am nächsten liegt, ist mit r bezeichnet.

§ 7. Numerisches Beispiel. Um die Anwendbarkeit unserer Formeln zu prüfen, haben wir ein numerisches Beispiel für den Fall $j = 8$, $a - b = b - c$ durchgerechnet. Die Eigenwerte λ_0 liegen hier symmetrisch zu $\lambda_0 = b$ ($n = 0$) und das Gesetz der viertelzahligen Quantisierung ist für $n = 0$ genau erfüllt.

In untenstehender Tabelle gibt die erste Reihe die Werte der Quantenzahl n. Die zweite Reihe zeigt die strengen Werte der Größe $\mu = (\lambda_0 - b)/(a - b)$ so, wie sie sich aus der Theorie der Lamé-funktionen ergeben. [λ_0 hängt mit der Energie gemäß (4) zusammen.] Die dritte Reihe gibt die Werte von μ, die sich bei Anwendung der halbzahligen Quantisierung gemäß (10) errechnen. Die vierte Reihe gibt die strengen Werte der Aufspaltungen der Niveaupaare; die fünfte ihre Logarithmen. Die sechste Reihe liefert die Werte der Aufspaltungen, berechnet aus (23); die siebente ihre Logarithmen. Die Buchstaben (s) und (a) stehen als Abkürzungen für „streng“ und „angenähert“.

n	μ (s)	μ (a)	$\Delta\mu$ (s)	$^{10}\log \Delta\mu$ (s)	$\Delta\mu$ (a)	$^{10}\log \Delta\mu$ (a)
8	0,843 550 76	0,8385	$1{,}97 \cdot 10^{-6}$	— 5,70	$1{,}41 \cdot 10^{-6}$	— 5,85
7	0,843 548 79					
6	0,552 221	0,5485	$9{,}6 \cdot 10^{-5}$	— 4,02	$9{,}4 \cdot 10^{-5}$	— 4,03
5	0,552 125					
4	0,306 55	0,302	$2{,}58 \cdot 10^{-3}$	— 2,59	$2{,}37 \cdot 10^{-3}$	— 2,626
3	0,303 97					
2	0,120 4	0,104	0,0249	— 1,60	0,0259	— 1,59
1	0,095 5					
0	0	—	—	—	—	—

Für die Werte der Niveaus $n = 1$, $n = 2$ ergeben sich aus der Näherungsformel (47) die Werte $\mu_1 = 0{,}0943$ und $\mu_2 = 0{,}1047$. Daß

sie zu dicht zusammenliegen, rührt offenbar davon her, daß $\log j \sim 2$ nicht als eine große Zahl betrachtet werden darf und daß wir schon für $n = 1$ nicht mehr im Gültigkeitsbereich von (47) sind.

Die notwendigen Berechnungen der in (10) und (23) vorkommenden elliptischen Integrale wurden mittels Näherungsformeln folgender Art* ausgeführt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\pi}\int_{-1}^{+1}\frac{f(x)}{\sqrt{1-x^2}}\,dx &= \frac{1}{3}\left\{f\left(-\frac{1}{2}\sqrt{3}\right)+f(0)+f\left(\frac{1}{2}\sqrt{3}\right)\right\},\\ \frac{1}{\pi}\int_{0}^{1} f(x)\sqrt{\frac{1-x}{x}}\,dx &= 0{,}262\,.\,f(0{,}0495)+0{,}192\,.\,f(0{,}389)\\ &\quad +0{,}046\,.\,f(0{,}812). \end{aligned}\right\} \tag{49}$$

Die Formeln (49) sind genau richtig, wenn f irgendein Polynom fünften Grades ist.

Utrecht, August 1929.

* F. G. Mehler, Journ. f. r. u. ang. Math. **63**, 152, 1864.

Absorptionsspektren und Art der chemischen Bindung der Thallohalogenide im Dampfzustande.

Von **K. Butkow** in Leningrad.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juli 1929.)

Es werden die Absorptionsspektren der Tl Cl-, Tl Br- und Tl J-Dämpfe für den Spektralbereich von 7000 bis 1900 Å untersucht und Niveauschemata der beiden erstgenannten Verbindungen aufgestellt. — Es werden die Konvergenzstellen und die Dissoziationswärmen für Tl Cl (87,0 kcal/Mol) und für Tl Br (73,5 kcal/Mol) ermittelt. — Es wird nachgewiesen, daß alle untersuchten Salze im Dampfzustande Atomverbindungen sind, was mit der deformierenden Wirkung des Ions Tl^+ in Zusammenhang gebracht wird. — Auf Grund der gefundenen Dissoziationswärmen wird die Elektronenaffinität von Br (86,5 kcal/Mol) und Cl (91 kcal/Mol) berechnet. — Das Verhältnis der Grundschwingungsquanten der untersuchten Verbindungen im Dampfzustande zu den Wellenzahlen der Reststrahlen der entsprechenden Salze in festem Zustand beträgt 2,5 (mit Abweichungen bis zu 10 %).

Die Erforschung der Absorptionsspektren der Alkali- und Silberhalogeniddämpfe* hat gezeigt, daß die polaren** Moleküle nach der Art ihrer chemischen Bindung in Ionen- und in Atomverbindungen unterschieden werden können. Zur ersten Gruppe gehören die Alkalihalogenide, zur zweiten die Silberhalogenide. Alkalihalogenide, Ag Cl und Ag Br, haben in festem Zustande Ionengitter, Ag J kann ein Atomgitter haben***.

Diese Tatsachen werden von Fajans**** unter Bezugnahme auf die Deformation der Ionen erklärt.

Das Ion Ag^+ hat eine größere deformierende Wirkung als die Ionen der Alkalimetalle, und schon die Deformation des Ions Cl^- von seiten des Ions Ag^+ genügt, damit im Dampfzustande das Molekül von Ag Cl eine Atomverbindung bilde, denn die einseitige Deformation des Moleküls im Dampfzustande ist stärker als die Deformation der Ionen im Gitter, welche einen mehr symmetrischen Charakter aufweist.

Die deformierende Wirkung des Tl^+-Ions ist größer als diejenige aller Ionen der Alkalimetalle, aber schwächer als die des Ag^+-Ions; damit

---

* L. A. Müller, Ann. d. Phys. **82**, 39, 1927; J. Franck, H. Kuhn und G. Rollefson, ZS. f. Phys. **43**, 155, 1927; J. Franck und H. Kuhn, ebenda **43**, 164, 1927; **44**, 607, 1927.

** Als polare Moleküle werden wir nach Debye (ZS. f. Eletrochem. **34**, 450, 1928) diejenigen Moleküle auffassen, welche ein elektrisches Moment haben, unabhängig davon, in welche Teilstücke (geladene oder ungeladene) sie bei einer eventuellen Dissoziation zerfallen würden.

*** V. M. Goldschmidt, ZS. f. Elektrochem. **34**, 459, 1928.

**** K. Fajans, ZS. f. Kristallogr. **66**, 321, 1928.

steht die Tatsache in Zusammenhang, daß Tl Cl, Tl Br und Tl J in festem Zustand Ionengitter aufweisen*; die Frage nach der Art ihrer Bindung im Dampfzustand bleibt ungelöst. Eine Beantwortung dieser Frage kann auf dem Wege einer Untersuchung ihrer Absorptionsspektren erlangt werden.

Die Absorptionsspektren der Tl Cl-, Tl Br- und Tl J-Dämpfe wurden innerhalb des Spektralbereiches von 7000 bis 1900 Å untersucht. Die Salze befanden sich in ausgepumpten und abgeschmolzenen Quarzgefäßen von 30 cm Länge. Die Gefäße bestanden aus Quarzröhren mit angeschmolzenen flachen Quarzfenstern, welche die Erhaltung eines nahezu konstanten Temperaturstandes innerhalb der Gefäße ermöglichten. Die Gefäße wurden in einen zylindrischen Widerstandsofen von 50 cm Länge gebracht. Es wurden ein Glas- und verschiedene Quarzspektrographen verwandt, auch ein Konkavgitter von 1,7 m Halbmesser. Als Lichtquellen mit kontinuierlichem Spektrum dienten: der positive Krater eines Kohlebogens**, eine metallische, zerlegbare Wolframlampe mit Quarzfenster*** und eine Wasserstofflampe****. Bei Aufnahmen mit Wellenlängen unter 2100 Å wurde zwecks Sensibilisierung Paraffinöl verwandt. Zur Bestimmung der Wellenlängen wurden Normallinien 2. und 3. Ordnung des Eisenspektrums benutzt†.

Am leichtesten der Analyse zugänglich erwies sich das Absorptionsspektrum des **Tl Br**-Dampfes.

Von $t = 330^0$ C ($p = 6 . 10^{-2}$ mm)†† an erscheinen Absorptionsbanden um 3400 Å, welche bei Steigerung von Dampfdichte (und Temperatur) sich nach der langwelligen Seite ausbreiten und bei $t = 524^0$ C ($p = 13$ mm) 3600 Å erreichen. Alle Banden sind nach der langwelligen Seite hin abschattiert.

Um das Absorptionsspektrum des Tl Br-Dampfes zu erhalten, wurde hauptsächlich ein Steinheilscher G. H.-Spektograph mit zwei Quarz-

---

* Siehe z. B. Handb. d. Phys. XXIV, 527, 1927.

** Das Vorhandensein von Bandenspektren im Kohlebogen gestattete seine Anwendung nur für einige Strecken des Absorptionsspektrums.

*** Die metallische zerlegbare Wolframlampe mit Wasserkühlung und mit starker Überlastung des Fadens, von Herrn M. Weingeroff konstruiert, war in der Arbeit sehr bequem, da ein Ersatz des Wolframfadens nur 5 Minuten in Anspruch nahm. Für Überlassung der genannten Wolframlampe spreche ich Herrn M. Weingeroff meinen aufrichtigen Dank aus.

**** Siehe M. Lambrey und D. Chalonge, C. R. **184**, 1057, 1927; Z. Bay und W. Steiner, ZS. f. Phys. **45**, 337, 1927.

† Paul Eversheim, Wellenlängenmessungen usf. 1926.

†† H. v. Wartenberg und O. Bosse, ZS. f. Elektrochem. **28**, 384, 1922.

prismen bei einer Kollimatorlinse von 640 mm Brennweite verwandt. Die Spaltbreite betrug 0,007 mm. Im Spektralgebiet um 3400 Å hat der Spektrograph G. H. in der angegebenen Aufstellung eine Dispersion von 16 Å pro Millimeter. Die Expositionszeit (Wolframlampe) schwankte für dies Gebiet zwischen 5 und 15 Min.

Im Spektralgebiet von 2600 Å war die Dispersion gleich 7 Å pro Millimeter und die Expositionsdauer erreichte 50 Min.

Außerdem wurde ein Versuch angestellt, die feine Struktur der Banden um 3400 Å unter Zuhilfenahme eines Konkavgitters mit dem

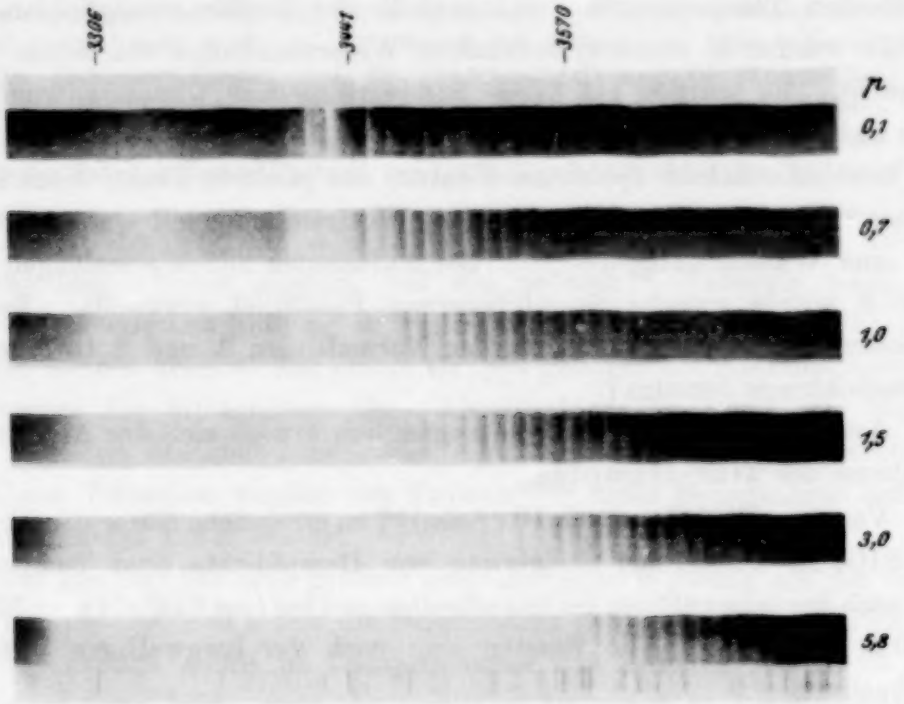


Fig. 1. Absorptionsspektra des Tl Br. Oben und unten ist das Eisenvergleichsspektrum gegeben. p bezeichnet den Sättigungsdruck in Millimeter.

Dispersionsvermögen (in der dritten Ordnung) von 3 Å pro Millimeter zu ermitteln; als Lichtquelle diente ein Kohlebogen. Es gelang jedoch nicht, die Feinstruktur erkennbar zu machen.

Zur Untersuchung des Spektralgebietes um 1900 Å wurde ein kleiner Quarzspektrograph von Hilger mit Wasserstofflampe als Lichtquelle verwandt.

Das Bandenspektrum im Gebiet von 3400 und 3600 Å ist in Fig. 1 abgebildet.

Die Wellenlängen † und Wellenzahlen (auf das Vakuum reduziert) sind in Tabelle 1 gegeben, wo die Kanten für Tl Br 79 mit einem Sternchen vermerkt sind, während die übrigen Kanten zu Tl Br 81 gehören. Gegenseitig sich überdeckende Banden sind in den Spalten $n\,n'$ durch Klammern gekennzeichnet.

Tabelle 1. Kanten des Tl Br.

n	n'	λ (I. Å)	ν_{vac}	Δ	Bemerk.	n	n'	λ (I. Å)	ν_{vac}	Δ	Bemerk.
0	3	3399,68	29406,2	0	s. verw.	6	1*	3557,66	28100,3	—	
0	2	3408,19	29332,7	0		6	0	3569,21	28009,4	−1	
0	1	3418,17	29247,1	0		7	2			+3	
0	0	3429,59	29149,6	0		6	0*	3570,52	27999,1	—	
1	1	3440,87	29054,9	−1		7	2*			—	
1	0	3452,43	28956,8	−1		7	1	3580,23	27923,3	+3	
2	1	3463,58	28863,6	0		7	1*	3581,81	27910,9	—	
2	0	3475,27	28766,5	0		7	0	3593,11	27823,9	+1	
2	0*	3475,61	28763,7	—		8	2			+2	
3	1	3486,44	28674,4	0		7	0*	3594,63	27811,4	—	
3	1*	3487,00	28669,8	—		8	2*			—	
3	0	3498,39	28576,4	0		8	1	3604,22	27737,3	+3	verw
3	0*	3498,99	28571,5	—		8	1*	3605,93	27724,3	—	„
4	1	3509,66	28484,6	0		9	3	3608,20	27706,8	−4	„
4	1*	3510,55	28477,4	—		9	3*	3610,15	27691,8	—	„
4	0	3521,74	28387,1	0		9	2	3617,20	27637,8	+4	
4	0*	3522,39	28381,7	—		8	0			+2	
5	2			0		9	2*	3619,03	27623,9	—	
5	1	3532,88	28297,5	+2		8	0*			—	
5	1*	3533,80	28290,1	—		10	3	3632,34	27522,6	+0	verw.
5	0	3545,50	28196,7	−1		10	3*	3634,17	27508,7	—	„
5	0*	3546,71	28187,1	—		10	2	3641,46	27453,7	+5	
6	1	3556,46	28109,8	−2		10	2*	3643,50	27438,3	—	

In Tabelle 2 ist ein Kantenschema von Tl Br 81 mit den darauf bezüglichen Längs- und Querdifferenzen mitgeteilt. Die fetten Ziffern sind abgeschätzte Intensitäten der entsprechenden Banden.

Die fetten Fragezeichen deuten darauf hin, daß die betreffenden Intensitäten infolge von gegenseitiger Überdeckung der Banden und im Falle der Bande $n = 0$, $n' = 3$ wegen Überdeckung dieser Bande durch eine Strecke von kontinuierlicher Absorption nicht abgeschätzt werden konnten. Eine Bande 6,2 blieb unermittelt; es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß sie existiert, jedoch von Abschattierungen der Bande 5,0 überdeckt wird. Bande 9,1 scheint zu existieren, konnte aber wegen zu schwacher Intensität nicht abgemessen werden.

† Der Messungsfehler für Banden mit scharfen Kanten beträgt etwa 0,05 Å; weniger scharfrandige Banden sind mit einer Genauigkeit von 0,1 bis 0,2 Å abgemessen, was einem Intervall von 0,8 bis 1,6 cm^{-1} entspricht.

An das Bandenspektrum grenzt von der kurzwelligen Seite her ein anscheinend kontinuierliches Spektralgebiet von 3272 bis 3387 Å mit einem Absorptionsmaximum bei ungefähr 3332 Å*. Unter dem Einfluß von Dampfdichteschwankungen sind seine Grenzen etwas veränderlich.

Tabelle 2. Kantenschema des Tl Br 81.

n' / n	0		1		2		3
0	**10**	98	**9**	86	**6**	73	**?**
	193		192				
1	**9**	98	**6**				
	190		191				
2	**8**	97	**8**				
	190		189				
3	**5**	98	**7**				
	189		190				
4	**?**	98	**5**				
	190		187				
5	**?**	101	**4**	85	**?**		
	187		188				
6	**?**	100	**3**		?		
	186		187				
7	**?**	99	**2**	86	**?**		
	186		186				
8	**?**	100	**2**	87	**?**		
					186		
9			?		**?**	69	**1**
					184		184
10					**1**	69	**1**

Die dem Molekül Tl Br 81 zugehörigen Kanten (nicht mit Sternchen bezeichnet) können durch nachstehende Kantenformel wiedergegeben werden:

$$\nu = 29\,149{,}6 - 192{,}2\,n + 0{,}32\,n^2 + 103{,}8\,n' - 6{,}05\,n'^2, \qquad (1)$$

wo n und n' die Schwingungsquantenzahlen für den unangeregten und für den angeregten Zustand bedeuten.

Spalte Δ, Tab. 1, wo die Differenzen zwischen beobachteten und nach Formel (1) berechneten Wellenzahlen (in cm^{-1}) gegeben sind, beweist einen genügenden Gültigkeitsgrad von Formel (1).

Gehen wir nun zur Betrachtung des Schwingungsisotopieeffekts über. Mulliken** hat gezeigt, daß für die angenähert harmonischen Schwingungen

* Bei geringen Dampfdichten macht sich ein Minimum der Absorptionsintensität um 3367 Å bemerkbar, dagegen zwei Maxima um 3332 Å und 3384 Å, voneinander durch eine Entfernung von 1,3 kcal Mol getrennt.

** R. Mulliken, Phys. Rev. **25**, 119, 1925.

im Molekül die Isotopieaufspaltung $\Delta\nu$ für zwei Moleküle mit den effektiven Massen μ_1 und μ_2 folgendermaßen ausgedrückt werden kann:

$$\Delta\nu = (\varrho - 1)(an - a'n') - (\varrho^2 - 1)(bn^2 - b'n'^2) + (\varrho^3 - 1)(cn^3 - c'n'^3) - \cdots, \quad (2)$$

wo

$$\varrho = \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}}$$

und $a, a', b, b', c, c' \ldots$ Konstanten der Kantenformel sind.

Die Berechnung nach Formel (2) ergibt einen Mittelwert $\varrho_{exp} - 1 = 0{,}0093$, wenn man aber den Forderungen der Wellenmeckanik entsprechend n und n' um je 0,5 vergrößert, so haben wir $\varrho'_{exp} - 1 = 0{,}0090$; beide Zahlen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit dem theoretischen Werte $\varrho_{theor} - 1 = 0{,}0090$ überein *.

Diese Koinzidenz bedeutet, daß die absoluten Werte der Schwingungsquantenzahlen zutreffend gewählt sind.

Daraufhin haben wir für den Elektronensprung im Molekül einen Wert von 29 149,6 cm^{-1} oder 82,9 kcal/Mol.

Ferner kann man auf Grund einer Analyse des Bandenspektrums nach der Konvergenzstellenmethode ** die Dissoziationswärme eines Moleküls von Tl Br bestimmen.

Wenn man als Konvergenzstelle die Bande von größter Frequenz ($n = 0$, $n' = 3$) annimmt, so haben wir 29 406,2 cm^{-1} (83,6 kcal/Mol); wenn wir aber die Konvergenzgrenze durch Extrapolation ermitteln, so erhalten wir 84,0 kcal/Mol ***. Es ist ersichtlich, besonders in Hinblick auf die schnelle Abnahme der Schwingungsquanten der angeregten Molekel von Tl Br mit Zunahme von n', daß die beiden Werte nicht weit voneinander liegen.

Wie weiterhin gezeigt werden soll, gehört Tl Br im Dampfzustand zu den Atomverbindungen, und daher ist es notwendig, um die Dissoziationswärme $D^{Sp}_{Tl\,Br}$ zu ermitteln, von der Energie der Konvergenzstelle die

---

* Berechnet auf Grund der Atomgewichte aus der Arbeit von F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. (A) **115**, 487, 1927.

** J. Franck, ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926; E. G. Dymond, ZS. f. Phys. **34**, 553, 1925 u. a. Vgl. H. Sponer, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **6**, 75, 1927.

*** Diese Zahlen beziehen sich auf die Molekel Tl Br 79; die entsprechenden Kanten für die Molekel Tl Br 81 bleiben in den Abschattierungen der Banden von Tl Br 79 verborgen. Aber wie aus den weiteren Ausführungen erhellen wird, sind die Dissoziationswärmen der aus isotopen Atomen gebildeten Molekeln praktisch gleich

Anregungsenergie des Atoms in Abzug zu bringen. Nehmen wir einen Zerfall an laut Gleichung:

$$\mathrm{Tl\,Br} + h\nu = \mathrm{Tl} + \mathrm{Br}', \tag{3}$$

wo Br' ein Br-Atom im metastabilen Zustand bedeutet. Wenn wir dann als Anregungsenergie des Br-Atoms 3685 cm^{-1} (10,5 kcal/Mol) nehmen*, so haben wir:

$$D^{Sp}_{\mathrm{Tl\,Br}} = 84{,}0\ \mathrm{kcal/Mol} - 10{,}5\ \mathrm{kcal/Mol} = 73{,}5\ \mathrm{kcal/Mol}$$

in guter Übereinstimmung mit der chemischen** Zahl

$$D^{\mathrm{Chem}}_{\mathrm{Tl\,Br}} = 73 \pm 3\ \mathrm{kcal/Mol}.$$

Das von der kurzwelligen Seite an die Konvergenzstelle stoßende Gebiet des kontinuierlichen Spektrums bezeugt, daß der Zerfall laut Gleichung (3) auch mit Übergang eines Teiles der absorbierten Energie in kinetische Energie der Zerfallsprodukte stattfinden kann***, wobei aus der Lage des Absorptionsmaximums ersichtlich ist, daß für den wahrscheinlichsten Prozeß ungefähr 2 % der absorbierten Energie in kinetische Energie der Zerfallsprodukte übergehen.

Im Absorptionsspektrum der Tl Br-Dämpfe ist noch ein Gebiet kontinuierlicher Absorption vorhanden, von 2910 Å (98 kcal/Mol) bis 2630 Å, mit einem Maximum bei 2690 Å (106 kcal/Mol) und mit unter dem Einfluß von Änderungen der Dampfdichte etwas schwankenden Grenzen (innerhalb eines Spielraums von 2 kcal/Mol).

Wenn man die langwellige Grenze dieses kontinuierlichen Spektralgebiets und die Konvergenzstelle für den Zerfall laut Gleichung:

$$\mathrm{Tl\,Br} + h\nu = \mathrm{Tl}' + \mathrm{Br} \tag{4}$$

als zusammenfallend betrachtet, so stellt sich heraus, daß für diesen Dissoziationstypus ein Energieaufwand von

$$D_{\mathrm{Tl\,Br}} + A_{\mathrm{Tl}} = 73{,}5 + 22{,}2 = 95{,}7\ \mathrm{kcal/Mol}$$

(wo A_{Tl} die Anregungsenergie eines Atoms Tl im Zustande $2\,^2P_{\frac{1}{2}}$ bezeichnet) erforderlich ist, in ausreichender Übereinstimmung mit der auf experimentellem Wege ermittelten Zahl 98 kcal/Mol.

---

* L. A. Turner, Phys. Rev. **27**, 397, 1926.

** K. Butkow und A. Terenin, ZS. f. Phys. **49**, 865, 1927. Weiterhin wird diese Arbeit mit „l. c. F" bezeichnet werden.

*** Vgl. T. R. Hogness und J. Franck, ZS. f. Phys. **44**, 26, 1927.

Die oben aufgestellten Dissoziationstypen nach den Gleichungen (3) und (4), sowie die Dissoziation nach Gleichung †

$$TlBr + h\nu = Tl^* + Br \qquad (5)$$

mit Emission der Thalliumlinie 3776 Å (und gleichzeitig 5351 Å) können anschaulich mittels eines entsprechenden Niveauschemas abgebildet werden (Fig. 2).

Nun gehen wir zur Betrachtung des Absorptionsspektrums des TlCl-Dampfes über. Um 279° C ($p = 10^{-2}$ mm) †† kommen Absorptionsbanden gegen 3200 Å zum Vorschein, welche sich bei zunehmender Dampfdichte nach der langwelligen Seite hin ausdehnen; bei $t = 530°$ ($p = 13{,}5$ mm) reichen die Banden bis nach 3400 Å (siehe Fig. 3).

Die gemessenen Wellenlängen und Wellenzahlen sind in Tabelle 3 verzeichnet.

Zu gleicher Zeit mit diesem Bandenspektrum erscheint ein nach den kurzen Wellenlängen hin angrenzendes Gebiet des kontinuierlichen Spektrums mit einem Maximum bei ungefähr 3106 Å (91,5 kcal/Mol). Dieses Gebiet ist gegen die kurzen Wellen um 3070 Å abgeschlossen, wobei letztere Grenze unter dem Einfluß von Änderungen der Dampfdichte Verschiebungen innerhalb eines Spielraumes von 15 Å erfährt †††.

Fig. 2. Niveauschema des TlBr. (Die Zahlen sind in kcal/Mol angegeben.) D'_{TlBr} die Dissoziationswärme des angeregten Zustandes des TlBr, A_{Br} die Anregungsenergie des Br, A_{TlBr} der Elektronensprung im TlBr.

Das Absorptionsspektrum von TlCl wurde hauptsächlich am großen Spektrographen von Schmidt und Haensch (mit einem Prisma) aufgenommen. Die Spaltbreite betrug 0,01 mm. Die Dispersion im Spektralgebiete um 3200 Å betrug 17 Å/mm; dabei wurde eine Expositionsdauer von ungefähr 30 Min. aufgewandt. Im Spektralgebiete von 2500 betrug die Dispersion 7,5 Å/mm und die Expositionszeit bis zu 2 Stunden. Im

† l. c. F.

†† H. v. Wartenberg und O. Bosse, l. c.

††† Bei schwachen Dampfdichten macht sich ein Minimum der Absorptionsintensität um 3140 Å bemerkbar und es gibt zwei Maxima bei 3106 Å und 3155 Å (weniger stark) in einem Abstande von 1,0 kcal/Mol.

Gebiete von 1900 Å wurde der kleine Hilgersche Quarzspektrograph verwandt. Die Kanten sind bei TlCl weniger scharf als bei TlBr und der Messungsfehler schwankte zwischen 0,1 und 0,3 Å.

Eine Analyse des Bandenspektrums führt uns zu Tabelle 4, wo die Längs- und Querdifferenzen für TlCl 35 angegeben sind.

Hier bezeichnen n und n' die Schwingungsquantenzahlen des normalen und des angeregten Zustandes. Die fetten Ziffern sind angenäherte Schätzungswerte für die Intensität der Banden.

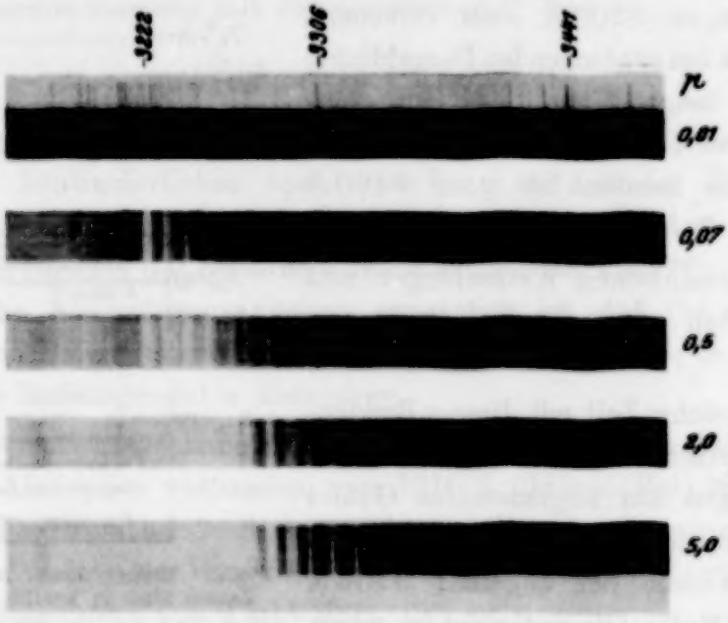


Fig. 3. Absorptionsspektra des TlCl. Oben und unten ist das Eisenvergleichsspektrum gegeben. p bezeichnet den Sättigungsdruck in Millimeter.

Die dem Molekül TlCl 37 entsprechenden Banden sind, wie aus Tabelle 3 ersichtlich, auf die gehörige Seite verschoben und wurden infolge ihrer geringen Intensität auch in geringerer Anzahl gemessen.

Die Banden von TlCl 35 lassen sich durch folgende Formel darstellen:

$$\nu = 31036{,}0 - 283{,}7\,n + 1{,}10\,n^2 + 428{,}5\,n' - 202{,}6\,n'^2 + 50{,}6\,n'^3 - 4{,}85\,n'^4. \qquad (6)$$

Die Spalte Δ in Tabelle 3, wo die Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Wellenzahlen (in cm^{-1}) angeführt werden, veranschaulicht den genügenden Gültigkeitsgrad von Formel (6).

Hier muß jedoch bemerkt werden, daß sich 4 von den 49 gemessenen Banden nicht in das von uns aufgestellte Kantenschema einfügen lassen. Dieser Umstand läßt sich augenscheinlich durch das Vorhanden-

Tabelle 3. Kanten des TlCl.

n	n'	λ (I. Å)	ν_{vac}	Δ	n	n'	λ (I. Å)	ν_{vac}	Δ
0	3	3176,47	31 472,4	+ 1	3	1*	3279,52	30 483,5	—
0	2	3182,62	31 411,6	+ 2	3	1	3281,31	30 466,9	0
0	2*	3183,45	31 403,4	—	?	?	3282,14	30 459,1	—
0	1	3193,18	31 307,7	0	4	4*	3288,08	30 404,2	—
1	4	3201,72	31 224,2	+ 2	4	4	3289,85	30 387,8	0
1	3	3205,32	31 189,1	0	4	3*	3291,77	30 370,1	—
1	2	3211,69	31 127,3	− 1	4	3	3293,40	30 255,0	− 1
0	0	3221,14	31 036,0	0	4	2*	3298,20	30 310,9	—
1	1	3222,17	31 026,0	+ 1	4	2	3300,13	30 293,1	− 1
?	?	3223,39	31 014,3	—	4	1*	3308,81	30 213,7	—
2	4	3230,76	30 943,6	+ 4	4	1	3311,18	30 192,1	− 2
2	3*	3233,77	30 914,8	—	5	4	3319,69	30 114,7	+ 1
2	3	3234,41	30 908,6	0	5	3*	3320,77	30 104,9	—
2	2*	3240,04	30 854,8	—	5	3	3323,36	30 081,4	+ 1
2	2	3240,59	30 849,7	+ 3	5	2*	3327,35	30 045,3	—
?	?	3246,86	30 790,1	—	5	2	3330,30	30 018,7	0
?	?	3247,87	30 780,5	—	5	1*	3338,25	29 947,2	—
1	0	3250,52	30 755,4	+ 2	5	1	3341,56	29 917,6	+ 1
2	1	3251,50	30 746,2	+ 1	6	4	3350,33	29 839,2	− 3
3	4*	3259,15	30 674,0	—	6	3	3353,87	29 807,8	− 1
3	4	3260,17	30 664,4	0	6	2	3360,70	29 747,2	0
3	3*	3262,74	30 640,3	—	7	4	3380,06	29 576,8	+ 3
3	3	3263,60	30 632,2	+ 2	7	3	3384,48	29 538,2	− 1
3	2*	3269,21	30 579,6	—	7	2	3391,54	29 476,7	− 1
3	2	3270,24	30 570,0	+ 1					

Mit dem Sternchen sind die Banden von TlCl 37 vermerkt.

sein eines anderen Bandensystems bei TlCl in demselben Spektralgebiet erklären. Das Bandensystem ist von geringerer Intensität, vielleicht teilweise vom erstgenannten System überdeckt. Die Aufstellung eines

Tabelle 4. Kantenschema des TlCl 35.

n \ n'	0		1		2		3		4
0	**10**	272	**7**	104	**6**	61	**4**		
	281		282		284		283		
1	**1**	271	**1**	101	**1**	62	**5**	35	**3**
			280		278		280		281
2	?		**8**	103	**8**	59	**7**	35	**9**
			279		280		277		279
3	?		**6**	103	**7**	62	**8**	32	**6**
			275		277		277		277
4	?		**1**	101	**6**	62	**5**	32	**6**
			274		274		274		273
5			**3**	101	**2**	63	**6**	33	**2**
					272		274		275
6					**1**	61	**3**	32	**2**
					270		270		269
7					**1**	62	**2**	32	**1**

Kantenschemas für dieses zweite Bandensystem erwies sich jedoch bei der unzulänglichen Bandenzahl als unmöglich.

Wenn wir uns nun dem Schwingungsisotopieeffekt zuwenden, so darf man nicht außer acht lassen, daß, wie aus Gleichung (6) erhellt, die Schwingungen der TlCl-Moleküle in angeregtem Zustande einen stark-anharmonischen Charakter aufweisen, welcher Eigentümlichkeit Rechnung zu tragen, soweit dem Autor bekannt, bis heute noch keine exakte Theorie des Isotopieeffekts in der Lage ist. Unter diesen Umständen ist zu erwarten, daß bei Anwendung von Formel (2), welche für schwach-anharmonische Schwingungen zutrifft, ein mehr oder weniger richtiger Wert von ϱ nur für kleine Schwingungsquantenzahlen (n') des angeregten Moleküls erhältlich sein wird. Im normalen Elektronenzustande dagegen sind TlCl schwach-anharmonische Schwingungen eigen und Formel (2) dürfte sich für alle Größen von n gut bewähren.

Tatsächlich erhalten wir, wenn wir zur Berechnung von ϱ_{exp} Isotopieaufspaltungen vornehmen, entsprechend $n' = 1$ und $n = 3$, 4 oder 5, für $1 - \varrho_{exp}$ einen Mittelwert 0,024 (wenn n und n' ganze Zahlen sind) oder 0,022 (wenn n und n' um je 0,5 größer gerechnet werden), während die theoretische Zahl $1 - \varrho_{theor} = 0{,}023$* beträgt; wir haben hier also Zahlen, die innerhalb der Fehlergrenze zusammenfallen.

Wenn man dagegen $n' = 2$ oder 3 annimmt, so liefert Formel (2) keinen richtigen Wert für ϱ.

Das Vorhandensein des Isotopieeffekts ermöglicht eine Feststellung der absoluten Werte der Schwingungsquantenzahlen n und n' und folglich auch eine Bestimmung des Elektronensprunges in den Molekülen von TlCl 35 und TlCl 37, welcher sich gleich 31036,0 cm^{-1} oder 88,22 kcal/Mol ergibt.

Ferner kann man aus der Analyse des Bandenspektrums die Dissoziationswärmen der Moleküle von TlCl 35 und von TlCl 37 bei ihrem Zerfall in Atome ermitteln.

Wie aus Tabelle 4 erhellt, erfahren die Schwingungsquanten des angeregten Zustandes, nämlich 272, 102, 61 und 33 cm^{-1} für TlCl 35 (bzw. für TlCl 37 die Zahlen 269, 98, 60 und 34), eine rapide Abnahme bei Zunahme von n'; und man kann für die Konvergenzstelle die Wellenzahl der Bande $n = 0$, $n' = 4$ annehmen: 31504,0 cm^{-1} (89,55 kcal/Mol) für TlCl 35 und 31497,0 cm^{-1} (89,53 kcal/Mol) für TlCl 37, Zahlen, die innerhalb 0,02 % übereinstimmen.

* F. W. Aston, l. c.

Wie aus den weiteren Ausführungen zu ersehen ist, weisen die hier betrachteten Moleküle im Dampfzustande eine Atombindung auf und können mithin bei Lichtabsorption keineswegs in je zwei unangeregte Atome zerfallen.

Wenn wir daher für die Anregungsenergie des Chloratoms* $A_{Cl} = 881\,cm^{-1}$ oder 2,51 kcal/Mol annehmen, so haben wir für die Dissoziationswärmen von TlCl 35 und TlCl 37:

$$D^{Sp}_{TlCl\,35} = D^{Sp}_{TlCl\,37} = 87{,}0 \pm 0{,}2 \text{ kcal/Mol.}$$

In gutem Einklang steht mit diesen Zahlen die entsprechende Dissoziationswärme $D^{Chem}_{TlCl} = 87 \pm 3$ kcal/Mol, nach chemischen Daten berechnet **.

Die nahe Übereinstimmung der Dissoziationswärmen der Moleküle von TlCl 35 und TlCl 37 entspricht durchaus den theoretischen Folgerungen Gibsons*** über die Unabhängigkeit der Dissoziationswärme der Moleküle von der Isotopie der sie zusammensetzenden Atome.

Die Existenz eines an die Konvergenzgrenze sich anschließenden Spektralgebiets kontinuierlicher Absorption weist darauf hin, daß ein Zerfall bei Absorption von strahlender Energie laut Gleichung

$$TlCl + h\nu = Tl + Cl'$$

(wo Cl' ein Chloratom in metastabilem Zustande bezeichnet) auch mit Übergang eines Teils der absorbierten Energie in kinetische Energie der Zerfallsprodukte stattfinden kann. Aus der Lage des Maximums der kontinuierlichen Absorption geht hervor, daß für den wahrscheinlichsten Prozeß 2% der absorbierten Energie in kinetische Energie der Atome übergehen.

Außerdem ist im Absorptionsspektrum des TlCl-Dampfes noch ein Gebiet kontinuierlicher Absorption, von 2545 Å (112 kcal/Mol) bis nach 2475 Å sich ausdehnend, zu verzeichnen, mit einem Maximum bei ungefähr 2510 Å.

Dies Spektralgebiet kann, ganz wie das entsprechende Gebiet bei TlBr, mit der Dissoziation mittels der Gleichung

$$TlCl + h\nu = Tl' + Cl \qquad (7)$$

in Verbindung gebracht werden, wo Tl' ein Atom von Thallium in metastabilem Zustande $2\,^2P_{\frac{1}{2}}$ bedeutet, wobei die Anregungsenergie $A_{Tl} = 22{,}2$ kcal/Mol beträgt.

* L. A. Turner, l. c.

** l. c. F.

*** G. E. Gibson, ZS. f. Phys. **50**, 692, 1928.

Tatsächlich ist zur Dissoziation nach Gleichung (7) ein Energieaufwand von

$$D_{\mathrm{TlCl}} + A_{\mathrm{Tl}} = 87{,}0 + 22{,}2 = 109{,}2$$

notwendig, dessen Größe nahe mit der anderweitig gefundenen langwelligen Grenze (112 kcal/Mol) für das oben besprochene kontinuierliche Spektralgebiet übereinstimmt.

Das Niveauschema des TlCl-Moleküls und die verschiedenen Dissoziationsstufen sind in Fig. 4 dargestellt.

Wenden wir uns nunmehr zur Betrachtung des Absorptionsspektrums des **TlJ**-Dampfes. Gegen 323° ($p = 0{,}05$ mm) erscheinen Absorptionsbanden im Gebiet um 3800 Å, bei Steigerung der Dampfdichte nach den großen Wellenlängen hin sich ausdehnend. Für $p = 12$ mm reicht dieses Spektrum bis 4200 Å. Bei schwacher Dispersion bietet das ganze Bild infolge des diffusen Charakters der Banden den Eindruck eines kontinuierlichen Spektrums, welches eine Reihe von Absorptionsmaxima aufweist.

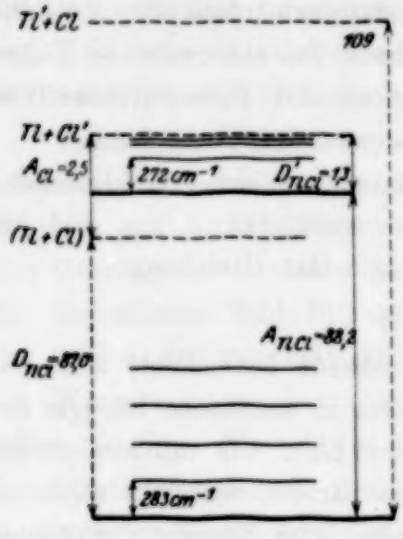


Fig. 4. Niveauschema des TlCl. (Die Zahlen sind in kcal/Mol angegeben.) D'_{TlCl} die Dissoziationswärme des angeregten Zustandes des TlCl, A_{Cl} die Anregungsenergie des Cl, A_{TlCl} der Elektronensprung im TlCl.

Die Lage dieser Maxima ist in Tabelle 5 mit einer Genauigkeit von 2 bis 3 Å angegeben.

In Spalte $\Delta\nu$ sind die Abstände in cm^{-1} zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Absorptionsmaxima gegeben. Die Größen dieser Abstände nehmen systematisch von 320 cm^{-1} bis zu 170 cm^{-1} ab. Die Betrachtung des Resonanzspektrums vom TlJ-Dampf* ergibt ein Grundschwingungsquant von 150 cm^{-1}; demgemäß lassen sich die Abstände der Absorptionsmaxima den Grundschwingungsquanten nicht gleichsetzen.

Bei stärkerer Dispersion (Quarzspektrograph von Schmidt und Haensch mit einer Dispersion von 29 Å/mm im Gebiet um 3800 Å) zerfallen diese Absorptionsmaxima in schmale Banden, denen ebenfalls keine scharf ausgeprägten Kanten eigen sind.

* l. c. F.

Eine angenäherte Abmessung dieser Banden zeigte, daß sie voneinander in Intervallen von 31 bis 24 cm^{-1} abstehen, welche der Größe des Schwingungsquants* des angeregten Moleküls (30 cm^{-1})** nahe kommen.

Bei Anwendung von noch größerer Dispersion (Steinheilscher Spektrograph mit drei Glasprismen, im Gebiete von 3800 Å eine Dispersion von 4 Å/mm erreichend) sieht man, wie diese schmalen bandenartigen Gebilde (siehe Fig. 5) anscheinend teilweise in eine feine Bandenstruktur zerfallen.

Tabelle 5. Absorptionsmaxima des TlJ.

λ	ν	$\Delta\nu$
3808	26 250	
		320
3836	25 930	
		270
3896	25 660	
		240
3933	25 420	
		220
3967	25 200	
		210
4000	24 990	
		180
4030	24 810	
		200
4062	24 610	
		180
4092	24 430	
		170
4120	24 260	
		180
4152	24 080	
		170
4181	23 910	
		170
4211	23 740	

Dabei überdecken diese feinen Linien einander in solchem Maße, daß sich keine Möglichkeit bietet, mit Sicherheit irgendwelche Kanten ausfindig zu machen. Als Grenze dieses Spektrums von der kurzwelligen Seite erscheint die Bande 3786 Å (75 kcal/Mol).

Nur eine weitere Untersuchung an Hand größerer Dispersionsmittel könnte eine eingehende Analyse dieses Spektrums ermöglichen.

Außer dem Bandenspektrum gibt es noch eine Strecke kontinuierlichen Spektrums von 3200 Å bis 2800 Å mit einem Absorptionsmaximum, gegen 3025 Å (94 kcal/Mol). Beim Anwachsen der Dampfdichte erweitern sich diese Grenzen, und bei 550°C erreicht die Grenze von der langwelligen Seite 3500 Å (81 kcal/Mol).

Infolge von erheblicher Lockerung der Bindung bei Anregung des Moleküls wird die Strecke kontinuierlichen Spektrums bei TlJ beträcht-

* l. c. F.

** Spektren von analoger Struktur wurden von K. Sommermeyer (Naturwiss. **16**, 653, 1928) an Dämpfen von Alkalihalogeniden beobachtet, mit dem einen Unterschiede, daß bei den Alkalihalogeniden die intermaximalen Abstände bis auf 5% genau mit dem von M. Born und W. Heisenberg (ZS. f. Phys. **23**, 408, 1924) berechneten Werte des Grundschwingungsquants übereinstimmten.

lich weiter nach der kurzwelligen Seite hinausgeschoben, als bei den anderen von uns behandelten Molekülen.

Aus dem Wert der langwelligen Grenze des kontinuierlichen Spektrums (81 kcal/Mol) kann man eine obere Grenze für die Dissoziationswärme D_{TlJ} ableiten.

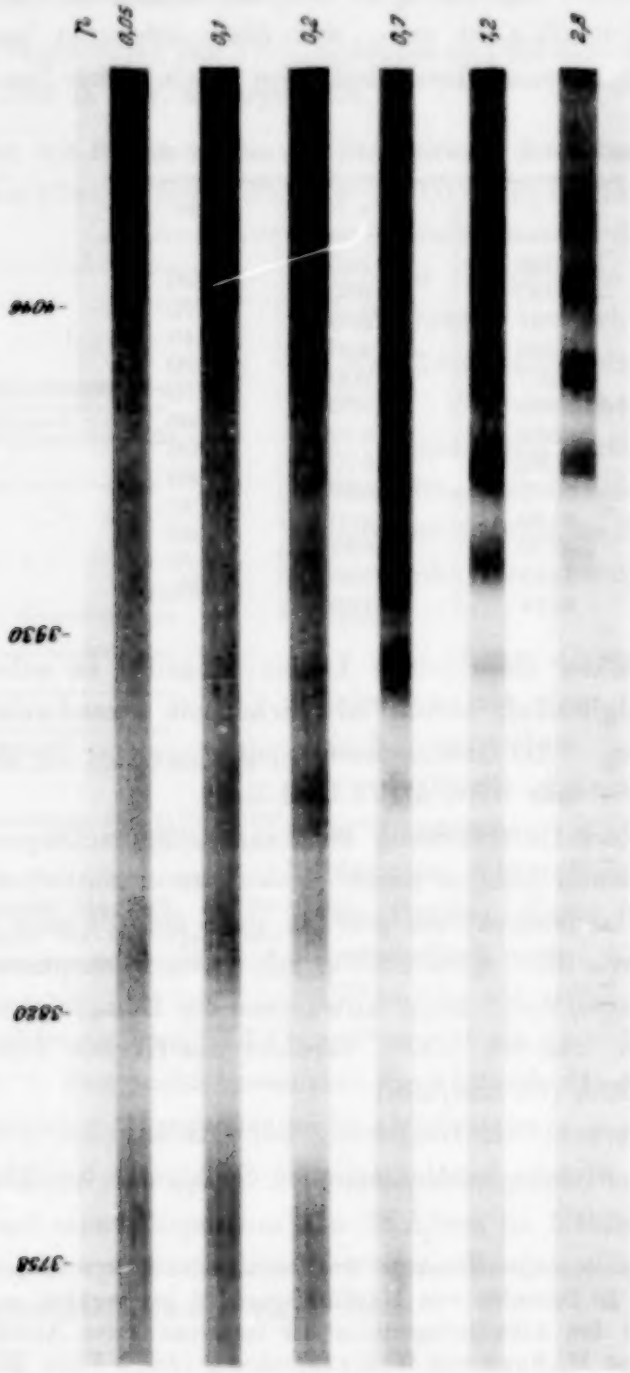


Fig. 5. Absorptionsspektra des TlJ.

Oben und unten ist das Eisenvergleichsspektrum gegeben. p bezeichnet den Sättigungsdruck in Millimeter.

Die Anregungsenergie des Tl-Atoms (22,2 kcal/Mol) kommt derjenigen des J-Atoms (21,6 kcal/Mol) sehr nahe. Bei der geringen Präzision der Beobachtung ist es nicht möglich, festzustellen, welches Atom bei der Dissoziation angeregt wird, und wir sind einstweilen darauf angewiesen, uns unter Abrundung dieser Zahlen für die Anregungsenergie eines der Atome mit der Durchschnittszahl von etwa 22 kcal/Mol zu begnügen.

Wenn wir sodann annehmen, daß bei der Dissoziation eines von den Atomen (J oder Tl) angeregt wird, so haben wir für die obere Grenze der Dissoziationswärme

$$D_{\mathrm{TlJ}} = 81 - 22 = 59\,\mathrm{kcal/Mol}. \qquad (8)$$

Demgegenüber ergibt eine Berechnung auf chemischer Grundlage:

$$D_{\mathrm{TlJ}}^{\mathrm{Chem}} = 58 \pm 4\,\mathrm{kcal/Mol}^{*}.$$

In den Absorptionsspektren der Dämpfe aller drei untersuchten Salze machte sich außerdem eine kontinuierliche Absorption bemerkbar, mit 1900 Å beginnend und bei Steigerung der Dampfdichte (und Temperatur) nach den großen Wellenlängen zu sich ausdehnend.

Gehen wir nunmehr zu einer Klarlegung der Art der chemischen Bindung der Thallohalogenide im Dampfzustande über. Wir sehen schon, daß die untersuchten Salze unter dem Einfluß von Absorption strahlender Energie in Atome zerfallen, unter denen eines durchaus angeregt sein muß. Demzufolge wird ein Zerfall in unangeregte Atome, wie er für Ionenverbindungen charakteristisch ist, nicht beobachtet.

Die Elektronensprünge im Molekül haben die Werte von 88 kcal/Mol (TlCl), 83 kcal/Mol (TlBr) und 78 kcal/Mol (TlJ)** in ungefährer Annäherung mit dem Elektronensprung des Tl-Atoms (75 kcal/Mol) übereinstimmend.

Diese Betrachtungen berechtigen zu der Schlußfolgerung, daß alle in Frage kommenden Moleküle im Dampfzustande Atomverbindungen sind***.

Als ein Argument zugunsten der Annahme, daß alle untersuchten Thallohalogenide im Dampfzustande eine und dieselbe Art der Bindung

---

* l. c. F. Eine Untersuchung der Atomfluoreszenz des TlJ-Dampfes (A. Terenin, ZS. f. Phys. **44**, 713, 1927) ergibt $D_{\mathrm{TlJ}} = 61 \pm 1$ kcal/Mol.

** Letzterer Wert wurde in l. c. F bestimmt.

*** Siehe J. Franck und H. Kuhn, l. c. Über die Bindungsart von TlJ wurde eine ähnliche Folgerung bereits früher geäußert (siehe l. c. F) anläßlich einer Untersuchung der molekularen Fluoreszenz des TlJ-Dampfes.

aufweisen, kann der Umstand dienen, daß die Konstanten der quasi-elastischen Kraft C, auf Grund der Gleichung

$$C = \alpha \omega^2 \mu \tag{9}$$

berechnet, den Dissoziationswärmen nahezu proportional sind (siehe Tabelle 6). In Gleichung (9) bezeichnen ω, μ und α beziehungsweise das Grundschwingungsquant, die effektive Masse des Moleküls und einen Proportionalitätsfaktor.

Tabelle 6.

Salz	ω *	$\frac{(\omega^2 \mu)_{Tl\,X}}{(\omega^2 \mu)_{Tl\,J}}$	$\frac{D_{Tl\,X}}{D_{Tl\,J}}$
TlCl	283 cm^{-1}	1,4	1,5
TlBr	192	1,2	1,3
TlJ	150	1,0	1,0

Auf solche Weise sehen wir, daß, wenn auch die TlX (wo X für Cl, Br oder J steht) in festem Zustande **Ionengitter** haben, die deformierende Wirkung des Ions Tl^+ dazu hinreicht, daß alle diese Salze im Dampfzustande **Atomverbindungen** bilden.

Es ist zu bemerken, daß das Verhältnis der hier ermittelten Grundschwingungsquanten der Salzmoleküle TlX im Dampfzustande zur Wellenzahl der Reststrahlen des entsprechenden Salzes in festem Zustande gleich 2,5 ist (mit Abweichung bis zu 10 %).

Dieselbe Regelmäßigkeit gilt auch für AgCl, AgBr, KCl, KBr, KJ und NaCl.

Aus den hier erhaltenen verhältnismäßig genauen Werten der Dissoziationswärmen beim absoluten Nullpunkte für die Moleküle TlBr und TlCl und aus dem bekannten Ionisationspotential von Tl (J_{Tl}), den Sublimationswärmen der Salze beim absoluten Nullpunkt ($S_{Tl\,X}$) und den Gitterenergien ($U_{Tl\,X}$) kann auf Grund der bekannten Gleichung:

$$E_X = D_{Tl\,X} + S_{Tl\,X} + J_{Tl} - U_{Tl\,X}^{**} \tag{10}$$

die Affinität des Elektrons (E_X) zu den Atomen Br und Cl berechnet werden.

---

* Die gefundenen Grundschwingungsquanten genügen der Regel von Rosen-Mecke, nämlich: das Produkt $\omega^2 Z_{Tl} Z_X$ (wo Z_{Tl} und Z_X die entsprechenden Ordnungszahlen von Tl und den Halogenen bedeuten) hat für TlCl, TlBr und TlJ die Werte $11{,}0 \cdot 10^7$; $10{,}5 \cdot 10^7$ $9{,}7 \cdot 10^7$, d. i. bleibt annähernd konstant.

** Für die Gitterenergien sind die klassischen Werte angenommen, da die einzige Arbeit (H. Brüch, ZS. f. Phys. **51**, 707, 1928), wo nach der Methode der Wellenmechanik die U_{MX} für Alkalihalogenide berechnet sind, auf die TlX-Salze nicht Bezug nimmt.

Indem wir die schon ermittelten numerischen Werte einsetzen, erhalten wir:

$$E_{Cl} = 91 \text{ kcal/Mol}, \quad E_{Br} = 86{,}5 \text{ kcal/Mol}.$$

Frühere Berechnungen von Bildungswärmen usw. auf Grund des Kreisprozesses von Born* ergeben die Zahlen $E_{Cl} = 86$ kcal/Mol und E_{Br} 86 kcal/Mol, die sich nur unwesentlich von den hier ermittelten unterscheiden.

In noch besserem Einklange mit unseren Zahlen kommen die Zahlen von Fajans**, wenn man zuvor in Fajans Rechnungen die Dissoziationswärme von Cl durch die richtige Zahl 58,4 kcal/Mol *** (statt 106 kcal/Mol) ersetzt; dabei erhält man $E_{Cl} = 92$ kcal/Mol und $E_{Br} = 87$ kcal/Mol.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, meinen herzlichen Dank dem Direktor des Optischen Staatsinstituts Herrn Professor D. Roshdestwensky zu entbieten für das dauernde Interesse, welches er dieser Arbeit entgegengebracht hat.

Herrn Prof. A. Dobiasch spreche ich für das freundliche Überlassen des Transformators zur Wolframlampe meinen Dank aus. Auch Herrn A. Terenin bin ich dankbar für Überlassung eines von ihm selbst hergestellten Quarzgefässes.

Leningrad, Staatl. Optisches Institut, Juli 1929.

* J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen, S. 281, 1926.
** K. Fajans, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 714, 1919.
*** H. Kuhn, ZS. f. Phys. **39**, 77, 1926.

Lichtzerstreuung in Kristallen bei hoher Temperatur.

Von **Gr. Landsberg** und **L. Mandelstam** in Moskau.

(Eingegangen am 10. August 1929.)

Es wird das Streuspektrum vom Quarz bei hoher Temperatur untersucht.

Während unserer Untersuchungen über die Lichtzerstreuung in Quarz bei hoher Temperatur, welche wir unternahmen, um einige theoretische Vorstellungen zu prüfen*, wurden einige Resultate erhalten, die vielleicht nicht uninteressant sind. Obgleich die quantitative Bearbeitung der Photogramme noch nicht abgeschlossen ist, möchten wir schon jetzt einige quantitative Ergebnisse mitteilen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß bei bedeutender Temperaturerhöhung das Aussehen der Trabanten sich merklich ändert. Die bei der benutzten Dispersion sehr scharfen roten Trabanten werden weniger scharf und sogar diffus. Die Trabanten, welche verschiedenen Eigenfrequenzen entsprechen, ändern sich dabei auf verschiedene Weise. Die Linie, für welche $\lambda_{\text{infrarot}} = 21{,}5\,\mu$ ist, wird etwas breiter und diffuser als bei Zimmertemperatur**, bleibt aber doch noch deutlich ausgeprägt, auch bis zu 900° abs. [also über dem Umwandlungspunkt des Quarzes (850° abs)]. Der entsprechende violette Trabant bleibt ebenso deutlich; seine Intensität nimmt stark zu und nähert sich der Intensität des roten Trabanten. Der Trabant aber, welcher $\lambda_{\text{infrarot}} = 48\,\mu$ entspricht und welcher bei Zimmertemperatur ebenso scharf ist wie der erste ($\lambda_{\text{infrarot}} = 21{,}5\,\mu$), wird bei Temperaturerhöhung stark verwaschen. So kann man bei 800° abs. nur noch die Intensitätsmaxima (und zwar symmetrisch von der roten und violetten Seite) dort erkennen, wo sich bei Zimmertemperatur ganz scharfe Trabanten befanden; bei 900° abs. gibt es schon keine Spur dieses Trabanten mehr.

Die kleine Verbreiterung des ersten Trabanten kann man vielleicht durch die Annahme von ungleichen Energiesprüngen (anharmonischer Oszillator) deuten. Die Verwaschenheit und das Verschwinden des zweiten Trabanten deuten aber auf eine wesentliche Änderung bzw. ein Verschwinden von Zusammenhängen, die die entsprechenden Schwingungen verursachen. Es war uns nicht möglich zu entscheiden, ob diese Änderung bei der Umwandlungstemperatur sprungweise erfolgt, es scheint aber, daß im β-Quarz Zusammenhänge dieser Art vollständig fehlen.

Moskau, Institut f. theoret. Physik der 1. Universität, 1. Aug. 1929.

* ZS. f. angew. Phys. **6**, II, 155, 1929.

** Darauf machten schon F. G. Brickwedde und M. F. Peters aufmerksam.

Über das zweite Funkenspektrum des Selens.

Von **A. S. Rao** in Kodaikanal (Indien).

(Eingegangen am 5. August 1929.)

Die Termanordnung des Se III-Spektrums sollte denen des Ge I und As II ähnlich sein. Von diesen ist vor kurzem das Ge I-Spektrum von Gartlein und von Rao untersucht worden. Rao modifizierte die Gartleinsche Analyse in verschiedenen Einzelheiten und brachte sie in Übereinstimmung mit der des Si I. Den interessantesten Punkt der Raoschen Einordnung stellt die teilweise Umkehr der höheren Glieder der $s\,^3P$-Terme dar, was in früher analysierten Spektren niemals gefunden war. Er zeigte, daß die Termstruktur vollkommen mit der des Si übereinstimmt und der Hundschen Theorie entspricht.

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Regelmäßigkeiten im Se III-Spektrum. Dieses Spektrum ist unter anderem von De Gramont, Plücker und Hittorf und von Hisserschmidt untersucht worden. Von Anfang an wurde angenommen, daß die intensivste Gruppe $5s\,^3P - 5p\,^3D$ in der Gegend zwischen λ gleich 2900 und 3300 oder dicht rechts oder links daneben liegen müßte.

Eine sorgfältige Prüfung der Spektren des Elements unter verschiedenen Entladungsbedingungen zeigte, daß in diesem Gebiet 2225 eine der wichtigen Frequenzdifferenzen zwischen den Linien des doppelt ionisierten Selens ist. Die Veränderung der Anregung wurde wie gewöhnlich dadurch erreicht, daß der Funken in Luft und Wasserstoff unter Veränderung einer in Serie geschalteten Induktanz untersucht wurde.

Bei der Analyse dieses Spektrums waren die Untersuchungen von L. und E. Bloch und die von Gilles (C. R., Januar 1929) ausgearbeiteten Daten eine große Hilfe. Es ergab sich die interessante Tatsache, daß

Tabelle 1.

1_1	2_1	2_2	3_1	3_2	3_3	4_1	4_2	4_3	5_1	5_2	5_3	6_1	6_2	Leuchtelektron	Terme			
2	2	6	2	6	10	2	2							$4p$	^3P	^1D	^1S	
2	2	6	2	6	10	2	1		1					$5s$	^3P	^1P		
2	2	6	2	6	10	2	1	1						$4d$	^3F	^3D	^3P	
															^1F	^1D	^1P	
2	2	6	2	6	10	2	1			1				$5p$	^3D	^3P	^3S	
															^1D	^1P	^1S	
2	2	6	2	6	10	2	1					1		$6s$	^3P	^1P		
2	2	6	2	6	10	1	3							$4p'$	^5S	^3S	^3D	^3P
																	^1D	^1P

Tabelle 2.

$5s$ / $5p$	$^3P_2$	2225	$^3P_1$	873	$^3P_0$
$^3P_2$	30 082 (8)	2225	32 307 (8)		
2729	2729				
$^3P_1$	27 352 (6)	2226	29 578 (8)	873	30 451 (7)
− 1200			− 1200		
$^3P_0$			30 778 (7)		
$^3S_1$	26 934 (10)	2225	29 159 (9)	870	30 029 (4)
$^3D_3$ 2256	26 739 (10) 2256				
$^3D_2$	24 483 (8)	2225	26 708 (8)		
1283	1283				
$^3D_1$	23 200 (5)	2226	25 426 (6)	875	26 301 (10)

$5p$ / $5d$	$^3D_3$ 2256	$^3D_2$ 1283	$^3D_1$	$^3S_1$	$^3P_2$ 2729	$^3P_1$ −1203	$^3P_0$
$^3F_4$ 1305	27 483 (10)						
$^3F_3$	26 178 (6 u) 2258	28 436 (7)					
1069							
$^3F_2$	25 109 (2 u) 2257	27 366 (6 u) 1286	28 652 (6 u)				
$^3D_3$	27 352 (6) 2257	29 609 (7)					
1610							
$^3D_2$	25 742 (5) 2259	28 001 (9) 1281	29 282 (10)				
375							
$^3D_1$		27 626 (6) 1285	28 911 (10)				
$^3P_2$					31 825 (7)	34 558 2733 (5)	
690							
$^3P_1$					31 136 (3)	33 868 2732 (10)	32 668* − 1200
770							
$^3P_0$						33 098 (6)	

* Nur in Blochs Daten.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

	$5s\,^3P_2$	2225	$5s\,^3P_1$	873	$5s\,^3P_0$
$4p\,^3P_2$	122 308 (3)	2225	124 533 (4)		
966			966		
$4p\,^3P_1$			125 499 (3)	872	126 371 (2)
1647			1647		
$4p\,^3P_0$			127 146		

Tabelle 3. Verzeichnis der eingeordneten Linien.

λ	I	ν	Zuordnung	Bemerkungen
2892,80	5	34 558	$5p\,^3P_1 - 5d\,^3P_2$	
2951,78	10	33 868	$5p\,^3P_1 - 5d\,^3P_1$	
3020,49	6	098	$5p\,^3P_1 - 5d\,^3P_0$	
59,91	?	32 668	$5p\,^3P_0 - 5d\,^3P_1$	
94,41	8	307	$5s\,^3P_1 - 5p\,^3P_2$	
3141,25	7	31 825	$5p\,^3P_2 - 5d\,^3P_2$	
3210,80	3	136	$5p\,^3P_2 - 5d\,^3P_1$	
48,14	7	30 778	$5s\,^3P_1 - 5p\,^3P_0$	
83,03	7	451	$5s\,^3P_0 - 5p\,^3P_1$	
3323,28	8	082	$5s\,^3P_2 - 5p\,^3P_2$	
29,22	4	029	$5s\,^3P_0 - 5p\,^3S_1$	
76,38	7	29 609	$5p\,^3D_2 - 5d\,^3D_3$	
79,95	8	578	$5s\,^3P_1 - 5p\,^3P_1$	
3414,07	10	282	$5p\,^3D_1 - 5d\,^3D_2$	
28,53	9	159	$5s\,^3P_1 - 5p\,^3S_1$	
57,92	9	28 911	$5p\,^3D_1 - 5d\,^3D_1$	
89,10	6	652	$5p\,^3D_1 - 5d\,^3F_2$	
3515,72	7	436	$5p\,^3D_2 - 5d\,^3F_3$	
70,32	9	001	$5p\,^3D_2 - 5d\,^3D_2$	
3618,81	6	27 626	$5p\,^3D_2 - 5d\,^3D_1$	
37,63	10	483	$5p\,^3D_3 - 5d\,^3F_4$	
53,16	6 *u*	366	$5p\,^3D_2 - 5d\,^3F_2$	
55,01	6	352	$5p\,^3D_3 - 5d\,^3D_3$	zweimal benutzt
55,01	6	352	$5s\,^3P_2 - 5p\,^3P_1$	zweimal benutzt
3711,78	10	26 934	$5s\,^3P_2 - 5p\,^3S_1$	
38,85	10	739	$5s\,^3P_2 - 5p\,^3D_3$	
43,06	8	708	$5s\,^3P_1 - 5p\,^3D_2$	
3801,05	10	301	$5s\,^3P_0 - 5p\,^3D_1$	
18,87	6 *u*	178	$5p\,^3D_3 - 5d\,^3F_3$	
83,54	5	25 742	$5p\,^3D_3 - 5d\,^3D_2$	
3931,86	6	426	$5s\,^3P_1 - 5p\,^3D_1$	
81,45	2 *u*	109	$5p\,^3D_3 - 5d\,^3F_2$	
4083,31	8	24 483	$5s\,^3P_2 - 5p\,^3D_2$	
4309,23	5	23 200	$5s\,^3P_2 - 5p\,^3D_1$	

alle die wichtigen von L. und E. Bloch als zum Se III gehörenden Linien Aufnahme in diese Einordnung gefunden haben.

Tabelle 1 bringt die Elektronenanordnung und die von der Hundschen Theorie für das Se II-Spektrum vorausgesagte Termstruktur. Unter „Leuchtelektron" sind die Haupt- und Nebenquantenzahlen des einzelnen Elektrons angegeben, dessen Übergang Anlaß zur Emission der in Frage stehenden Liniengruppen gibt.

Tabelle 2 bringt die Kombinationen von $5s\,^3P$ mit $5p\,^3P$, ^3S, ^3D und die von $5p\,^3D$, ^3P mit $5d\,^3P$, ^3D, ^3F. Es scheint nicht fraglich zu sein, daß der Fundamentalabstand $^3P_2 - {}^3P_1$ gleich 2225 ist.

Tabelle 3 enthält das Verzeichnis der in dieser Analyse eingeordneten Linien. Die Intensitätsangaben für die Linien stammen in der Hauptsache aus unseren eigenen Spektrogrammen.

Es sind Versuche im Gange, die Kombinationen mit $4p\,^3P$ im Vakuumgittergebiet festzulegen.

Mein aufrichtiger Dank gebührt Dr. A. L. Narayan für sein tätiges Interesse und die Leitung dieser Arbeit.

Kodaikanal, The Observatory.

Berechnung der Zahlen der Dispersionszentren des Natriums.

Von **W. K. Prokofjew** in Leningrad.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1929.)

Die Rechnungen von Sugiura für die beiden ersten Dublette der Hauptserie des Natriums wurden wiederholt. Durch Einführung der Störmerschen Methode für die Berechnung der Eigenfunktionen der Schrödingerschen Gleichung wurden diese Rechnungen wesentlich vereinfacht und konnten leicht auf das 3. und 4. Dublett der Hauptserie und einige erste Dublette der Neben- und Kombinationsserien ausgedehnt werden.

E. Schrödinger* hat eine Vorschrift für die Berechnung der Intensitäten der Spektrallinien gegeben. Pauli, Sugiura und Kupper** haben diese Vorschrift auf Wasserstoff angewendet und Formeln zur Bestimmung der Intensitäten der Linien verschiedener Wasserstoffserien gegeben. Für Wasserstoff wird die Aufgabe leicht gelöst: hier liegt ein Coulombsches Feld mit Kugelsymmetrie vor und man kann die Formeln für die Eigenfunktionen und Intensitäten direkt hinschreiben. Ganz anders gestaltet es sich bei einem komplizierten Atom: das elektrische Feld der vielen Elektronen läßt sich nicht durch eine einfache Formel einigermaßen genau darstellen, auch ist dies im allgemeinen nicht kugelsymmetrisch. Die einzige zur Lösung der Aufgabe anzuwendende Methode ist die Näherungsmethode. Y. Sugiura*** hat eine solche Methode für Natrium angewendet und die Werte der Übergangswahrscheinlichkeiten und die Zahlen der Dispersionszentren der beiden ersten Dublette der Hauptserie berechnet. Seine Rechnungen stimmen sehr gut mit dem Experiment überein: für das Verhältnis der Zahlen der Dispersionszentren erhält er $\frac{f_1}{f_2} = 67{,}6$, während die Messungen nach der Methode der anomalen Dispersion den Wert 69,5 ergeben**** — eine Abweichung von nur 3 %. Es ist zu erwähnen, daß schon Thomas† analoge Rechnungen auf Grund der Bohrschen Atomtheorie durchgeführt hatte, doch liefern diese Rechnungen im besten Falle den Wert 44. Das von Sugiura erhaltene Resultat bedeutete einen großen Fortschritt in der modernen Atomtheorie;

* E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 79, 1926.

** W. Pauli, ebenda **80**, 137, 1926; Y. Sugiura, Journ. d. phys. (6) **8**, 113, 1927; A. Kupper, Ann. d. Phys. **86**, 511, 1928.

*** Y. Sugiura, Phil. Mag. (7) **4**, 495, 1927.

**** A. Filippow und W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **56**, 458, 1929.

† W. Thomas, ebenda **24**, 169, 1924.

man konnte hoffen, daß diese Theorie überhaupt im stande sei, sehr nahe die richtigen Werte der Dispersionszentren und Wahrscheinlichkeiten zu liefern.

Die vorliegende Arbeit ist auf Anregung von Prof. Roschdestwensky unternommen worden und hatte zum Ziel die Rechnungen von Sugiura zu reproduzieren, zu vereinfachen und zu erweitern. Die Arbeit steht in Verbindung mit experimentellen Untersuchungen, welche von Filippow und mir unternommen wurden. Die Rechenmethode von Sugiura ist bedeutend vereinfacht und die Rechnungen mit Leichtigkeit auf das 3. und 4. Dublett der Hauptserie und einige Dublette der Neben- und Kombinationsserien ausgedehnt worden. Da diese Arbeit der Anfang ist einer Reihe analoger Rechnungen, welche mit im Optischen Staatsinstitut in Leningrad unternommenen experimentellen Untersuchungen nach der Methode der anomalen Dispersion zusammenhängen, so sei mir hier gestattet, auf die Methode von Sugiura etwas näher einzugehen.

Die Rechnungen zerfallen in drei Teile: 1. Berechnung der potentiellen Energie des valenten Elektrons des Natriums, 2. Auflösung der Wellengleichung — Aufsuchen der Eigenfunktionen und 3. Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten und der Zahlen der Dispersionszentren aus den gefundenen Eigenfunktionen.

1. Berechnung der potentiellen Energie. Mit Sugiura wenden wir uns hier zu den Quantenintegralen der Bohrschen Atomtheorie. Für den Abstand r und das Azimut φ haben wir

$$\left.\begin{aligned} &\oint p_r\, dr = n_r\, h, \\ &\int_0^{2\pi} p_\varphi\, d\varphi = 2\pi p_\varphi = n_\varphi\, h = k h, \\ &n_r + n_\varphi = n, \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

wo n und $k = n_\varphi$ die Haupt- bzw. die Azimutalquantenzahl sind. Für die totale Energie des Elektrons, welches sich auf einer Bahn mit den Quantenzahlen n und k bewegt, gibt diese Theorie

$$\frac{1}{2m}\left(p_r^2 + \frac{p_\varphi^2}{r^2}\right) + V = -W_{n,k}. \tag{2}$$

Hier ist V die potentielle Energie des Elektrons und W die zur Entfernung des Elektrons aus dem Felde erforderliche Arbeit. Die letztere kann aus spektroskopischen Angaben bestimmt werden; wenn $\nu_{n,k}$ die Wellenzahl, so ist $W_{n,k} = h\nu_{n,k} \cdot c$.

Kramers* hat gezeigt, daß die Integrale (1) nur dann in Übereinstimmung mit der modernen Atomtheorie sind, wenn die Quantenzahlen n_r und k um $^1/_2$ vermindert werden. Diese führen wir mit Sugiura auch ein. Es ist aber zu erwähnen, daß sie in diesem Falle nur eine erste Näherung bedeuten, die weit von der Wirklichkeit entfernt sein kann.

Nach Kramers setzten wir also $2\pi p_q = (k - \frac{1}{2})h$ und führen zur Abkürzung die Bezeichnungen ein: $r = a_0 \varrho$, wo $a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}$ der Halbmesser der ersten Wasserstoffbahn ist, und

$$Q(\varrho) = -\frac{a_0 \varrho^2}{e^2} V. \tag{3}$$

Dann erhalten wir aus (2)

$$p_r^2 = \frac{2 m e^2}{a_0 \varrho^2}\left[-\frac{1}{2}\frac{\nu_{n,k}}{R}\varrho^2 - \frac{1}{2}\left(k-\frac{1}{2}\right)^2 + Q(\varrho)\right],$$

wo $R = 1{,}097 \cdot 10^5$ die Rydbergsche Konstante in Wellenzahleinheiten, und

$$n - k + \frac{1}{2} = \frac{\sqrt{2}}{\pi}\int_{\varrho\,\min}^{\varrho\,\max} \sqrt{-\frac{1}{2}\left(\frac{\nu_{n,k}}{R}\right)\varrho^2 - \frac{1}{2}\left(k-\frac{1}{2}\right)^2 + Q(\varrho)}\,\frac{d\varrho}{\varrho}$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{\pi}\int_{\varrho\,\min}^{\varrho\,\max} \sqrt{Q(\varrho) - P_{n,k}(\varrho)}\,\frac{d\varrho}{\varrho} \tag{4}$$

ist. In dieser Formel sind n, k, $\nu_{n,k}$, R und also die Funktionen $P_{n,k}(\varrho) = \frac{1}{2}\frac{\nu_{n,k}}{R}\varrho^2 + \frac{1}{2}\left(k-\frac{1}{2}\right)^2$ bekannt; die Werte für $\frac{\nu_{n,k}}{R}$ habe ich aus der Tabelle der Sugiuraschen Arbeit entnommen.

Die erste Aufgabe ist, die unbekannte Funktion $Q(\varrho)$ zu bestimmen. Dies wollen wir folgendermaßen durchführen**.

1. In großer Entfernung vom Kerne, für sehr große ϱ, haben wir das gewöhnliche Coulombsche Feld mit der potentiellen Energie $V = -\frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{a_0 \varrho}$. Hier ist $Q = Q_1 = \varrho$.

2. Im Innern des Atoms, in der unmittelbaren Nähe vom Kerne, ist das Feld auch ein Coulombsches, aber mit der Ladung $+11e$, also ist hier $Q = Q_2 = 11\varrho$.

So haben wir den Anfang und das Ende der Q-Kurve. Zur größeren Anschaulichkeit sind die Kurven Q_1 und Q_2 in Fig. 1 eingezeichnet.

* H. Kramers, ZS. f. Phys. **39**, 828, 1926.

** Eine analoge Methode zur Bestimmung der potentiellen Energie hat schon Thomas (l. c.) angewandt.

Die Kurve Q_1 muß natürlich stetig in die Kuve Q_2 übergehen und diesem Übergang wollen wir uns jetzt zuwenden.

In Formel (4) steht unter der Wurzel die Differenz $Q(\varrho) - P(\varrho)$ zweier positiver Funktionen. Das Integral (4) hat nur dann einen Sinn, wenn diese Differenz auch positiv ist. Die Kurve $Q(\varrho)$ muß die Kurve $P(\varrho)$ zweimal schneiden und die Schnittpunkte liefern uns die Integrationsgrenzen. Wenn wir in Formel (4) $Q(\varrho)$ gleich ϱ setzen und für $P(\varrho)$ die Werte für die Terme 4_4, 5_4 usw. nehmen, so überzeugen wir uns leicht durch Auswertung des Integrals, daß die rechte und linke Seite der Formel (4) sehr nahe beieinanderliegende Werte liefern. Für den Term 4_4 ist z. B. links 0,5 und rechts 0,4991. Dieses gibt uns die Möglichkeit zu behaupten, daß wir für $\varrho > 6{,}7$ [$\varrho = 6{,}7$ ist die niedrigste Grenze des Integrals (4) für Terme mit $k = 4$] mit großer Genauigkeit das Wasserstoffsfeld $Q = \varrho$ annehmen können.

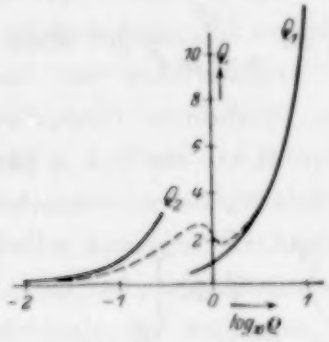


Fig. 1.

Für die Terme mit $k = 3$ gibt die Kurve $Q = \varrho$ nicht so gute Werte. Es ist eine kompliziertere Funktion anzusetzen. Wir beschränken uns auf Parabeln $Q(\varrho) = \alpha\varrho^2 + \beta\varrho + \gamma$. Wir könnten hier eine beliebige Funktion für die Q-Kurve ansetzen, doch erlauben uns die Parabeln die Integrale (4) wie Eulersche zu behandeln. Wir haben also drei Koeffizienten α, β, γ und drei Bedingungen zu deren Bestimmung: 1. und 2. das Zusammenfallen der Werte Q und deren ersten Ableitung an der Grenze zweier benachbarter verschiedener Funktionen und 3. die Werte des Integrals (4) $= n - k + \frac{1}{2}$. Für Terme mit $k = 3$ erhalten wir im Intervall $3{,}3 < \varrho < 6{,}7$ die Parabel $Q(\varrho) = 0{,}0005\,\varrho^2 + 0{,}9933\,\varrho + 0{,}0222$. So fahren wir fort, berechnen die $Q(\varrho)$-Kurve für die Terme mit $k = 1$, dann mit $k = 2$ und endlich vereinigen wir die beiden äußeren Teile der Q-Kurve mit zwei Parabeln. So erhalten wir für ϱ zwischen 0 und ∞ folgende sieben Funktionen für Q:

Tabelle 1.

$\varrho = 0$	bis $\varrho = 0{,}01$	$Q(\varrho) =$	$11\,\varrho$
0,01	0,15	$=$	$-26{,}4\ \varrho^2 + 11{,}53\ \varrho - 0{,}0264$
0,15	1,00	$=$	$-2{,}84\ \varrho^2 + 4{,}46\ \varrho + 0{,}5275$
1,00	1,55	$=$	$-1{,}508\ \varrho^2 - 4{,}236\ \varrho + 4{,}876$
1,55	3,3	$=$	$0{,}1196\varrho^2 + 0{,}2072\varrho + 1{,}319$
3,3	6,74	$=$	$0{,}0005\varrho^2 + 0{,}9933\varrho + 0{,}0222$
6,74	∞	$=$	ϱ

Es ist zu betonen, daß die Koeffizienten α, β, γ bei Verminderung von ϱ keine systematische Änderung zeigen. Der gesamte Verlauf der Q-Kurve wurde durch Ausrechnung der Integrale (4) für Terme mit großen n und $k = 1$ und 2 kontrolliert. Für alle Terme ging die Übereinstimmung bis zu 1 %. So erhält man für 5_1 4,532 statt 4,500. Die Q-Kurve ist in Fig. 1 (punktiert) eingezeichnet. Sie weicht von der Sugiuraschen für $\varrho = 1$ unbedeutend ab. Auf diese Abweichung werden wir später zurückkommen.

2. Auflösung der Wellengleichung. Im Falle eines kugelsymmetrischen Feldes kann man die Amplitude der Eigenfunktionen der Schrödingerschen Wellengleichung folgendermaßen darstellen *:

$$\psi_{n,l,m} = X_{n,l}(r)\, Y_{l,m}(\vartheta)\, e^{i m \varphi}, \tag{5}$$

wo $Y_{l,m}(\vartheta) = Y_{l,m}(\cos\vartheta) = \sin\vartheta^{m/2} \dfrac{d^m}{d(\cos\vartheta)^m} P_l(\cos\vartheta)$ Legendresche Funktionen sind. Hier ist $l = k - 1 = 0, 1, 2, \cdots$; $m = l, l-1, \cdots 0$ und k die azimutale Quantenzahl. Die Funktion $X_{n,k}(r)$ befriedigt die Gleichung

$$\frac{d^2 X_{n,k}}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dX_{n,k}}{dr} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[E_{n,k} - V - \frac{k(k-1)}{r^2}\right] X_{n,k} = 0, \tag{6}$$

wenn V die potentielle Energie und $E_{n,k}$ die Eigenwerte dieser Gleichung bedeuten; diese Eigenwerte liefern uns die Energie des Elektrons, oder die Werte der spektroskopischen Terme.

Die Auflösung der Gleichung (6) schließt zwei verschiedene Aufgaben in sich: 1. das Aufsuchen der Eigenwerte $E_{n,k}$, bei welchen diese Gleichung kontinuierliche, endliche und eindeutige Lösungen hat, und 2. das Aufsuchen der diesen Eigenwerten entsprechenden Eigenfunktionen. Beim Wasserstoff läßt sich eine Lösung in endlicher Form finden. Bei Na ist das indessen nicht der Fall, da die potentielle Energie (3) eine sehr komplizierte Funktion ist und nur mit einer Näherung bestimmt worden ist.

Hier wollen wir folgendermaßen verfahren: wir setzen voraus, daß die erste Aufgabe schon gelöst ist, und setzen für die Eigenwerte $E_{n,k}$ die spektroskopischen Termwerte ein, die mit großer Genauigkeit bekannt sind, d. h. $E_{n,k} = -W_{n,k} = -h.c.\nu_{n,k}$, wo $\nu_{n,k}$ die Wellenzahl der Terme n_k bedeutet. Für diese Eigenwerte $E_{n,k}$ lösen wir die Wellengleichung (6) und finden so die Zahlenwerte der Eigenfunktionen $X_{n,k}$. Hier ist noch folgendes zu bemerken: die von uns angenommenen Eigenwerte entsprechen nicht genau der annähernd berechneten potentiellen

* Siehe z. B. A. Unsöld, Ann. d. Phys. **82**, 358, 1927.

Energie $Q(\varrho)$. Die Eigenfunktionen, welche wir aus unserer Gleichung bekommen können, werden im allgemeinen den Randbedingungen nicht genügen. Das ist tatsächlich der Fall: bei $\varrho = 0$ erhalten wir nicht $\varrho X_{n,k} = 0$, und dies ist der Einfluß der Unrichtigkeit der Q-Kurve. Um die Randbedingungen besser zu befriedigen, kann man die Q-Kurve ein wenig verändern, wie es Sugiura in seiner Arbeit erwähnt.

Praktisch erfolgte die Auflösung der Gleichung (6) folgendermaßen: wenn wir $r = a_0 \varrho$ und $R_{n,k} = \varrho X_{n,k}$ setzen und statt V die Q-Funktion einführen, bekommen wir aus (6)

$$\frac{d^2 R_{n,k}}{d\varrho^2} - \left\{\frac{\nu_{n,k}}{R} - \frac{2Q}{\varrho^2} + \frac{k(k-1)}{\varrho^2}\right\} R_{n,k} = 0,$$

oder

$$\frac{d^2 R_{n,k}}{d\varrho^2} + \left\{2\alpha - \frac{\nu_{n,k}}{R} + \frac{2\beta}{\varrho} + \frac{2\gamma - k(k-1)}{\varrho^2}\right\} R_{n,k} = 0, \tag{7}$$

wo R die Rydbergsche Konstante und α, β, γ die Koeffizienten der Tabelle 1 bedeuten. Für große Werte von ϱ ($\varrho > 6{,}7$), wo das Feld wie beim Wasserstoff ist, können wir $\alpha = \gamma = 0$, $\beta = 1$ setzen. Hier hat die Lösung der Gleichung (6) einen asymptotischen Ausdruck*:

$$R_{n,k} = e^{-\frac{1}{2}x} x^k \left\{1 + \frac{\mu^2 - (k-\frac{1}{2})^2}{x} + \frac{[\mu^2 - (k-\frac{1}{2})^2]\,[\mu^2 - (k-\frac{3}{2})^2]}{1 \cdot 2 \cdot x^2} + \cdots\right\}, \tag{8}$$

wo $x = 2\varrho\sqrt{\frac{\nu_{n,k}}{R} - 2\alpha}$, $k = \frac{\beta}{\sqrt{\frac{\nu_{n,k}}{R} - 2\alpha}}$ und $\mu^2 = \frac{1}{4} - [2\gamma - k(k-1)]$

bedeuten. Bei anderen Werten von ϱ ($\varrho < 6{,}7$) kann man die Lösung durch eine komplexe, hypergeometrische Reihe darstellen, doch ist die Berechnung dieser Reihe so mühevoll, daß der Ansatz die große praktische Bedeutung der ganzen Methode vollkommen vernichtet. Ich habe eine andere Methode zur Berechnung der Eigenfunktionen benutzt, und zwar die Zahlenmethode von Störmer**. Wie die Rechnungen gezeigt haben, wird die Lösung der Aufgabe bedeutend vereinfacht, so daß die zur Berechnung einer Eigenfunktion erforderliche Zeit um einige Bruchteile verringert wird. Ganz leicht konnte ich die Eigenfunktionen für die Terme 3_1, 4_1, 3_2, 4_2, 5_2, 6_2 berechnen und es ist nicht schwierig, diese Reihe von Eigenfunktionen zu erweitern.

---

* Y. Sugiura, l. c. S. 498.

** Auf diese Methode hat mich Herr Dr. Fock aufmerksam gemacht, und ich sage ihm dafür auch an dieser Stelle vielen Dank.

Wir führen die Berechnung der Eigenfunktionen folgendermaßen durch. Zur Lösung haben wir die Gleichung $\frac{d^2 R_{n,k}}{d\varrho^2} = f(R_{n,k}, \varrho)$, wo

$$f(R_{n,k}, \varrho) = \left\{\frac{\nu_{n,k}}{R} - 2\alpha - \frac{2\beta}{\varrho} + \frac{k(k-1) - 2\gamma}{\varrho^2}\right\} R_{n,k}.$$

Mit Hilfe des asymptotischen Ausdruckes (8) berechnen wir eine Reihe von Werten von $R_{n,k}$ und bilden Differenzen Δ erster und zweiter Ordnung für verschiedene gleichabstehende Werte von ϱ und erhalten so die linke Seite der folgenden Tabelle 2.

Weiter berechnen wir die entsprechenden Werte der Größe ξ nach der Formel $\xi_i = h^2 f(R_{n,k,(i)}, \varrho_i)$, wo $h = \varrho_i - \varrho_{i-1}$, und bilden wieder die Differenzen verschiedener Ordnungen. So erhalten wir die rechte Seite der Tabelle. Mit Hilfe der Gleichung

$$\begin{aligned}\Delta^2_{i-1} R_{n,k} = {} & \xi_i \\ & + \tfrac{1}{12}(\Delta^2 \xi_{i-2} \\ & + \Delta^3 \xi_{n-3} \\ & + \tfrac{19}{90} \Delta^4 \xi_{n-4})\end{aligned}$$

bekommen wir die weitere Differenz zweiter Ordnung von $R_{n,k}$ und auch weitere Werte von $R_{n,k,(i+1)}$ für $\varrho = \varrho_{i+1}$. So fahren wir fort bis $\varrho = 0$ ist und bekommen die Eigenfunktion $R_{n,k}$ in Form einer Zahlentabelle. Alle Rechnungen sind hier sehr einfach und bestehen nur aus Addition und Subtraktion. Als Beispiel ist in Tabelle 3 der Anfang der Berechnung der Funktion $R_{3,1}$ angegeben.

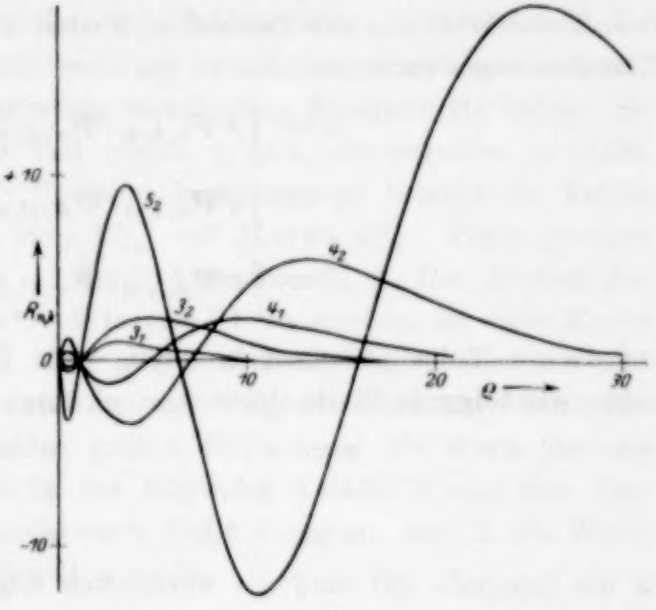


Fig. 2.

Die erhaltenen Kurven stimmen, mit kleiner Ausnahme, mit den von Sugiura für 3_1, 3_2 und 4_2 gegebenen überein. Alle diese Kurven

Tabelle 2.

ϱ	$R_{n,k}$	ΔR	$\Delta^2 R$	ξ	$\Delta\xi$	$\Delta^2\xi$	$\Delta^3\xi$	$\Delta^4\xi$
ϱ_1	R_1			ξ_1				
		ΔR_1			$\Delta\xi_1$			
ϱ_2	R_2		$\Delta^2 R_1$	ξ_2		$\Delta^2\xi_1$		
		ΔR_2			$\Delta\xi_2$		$\Delta^3\xi_1$	
ϱ_3	R_3		$\Delta^2 R_2$	ξ_3		$\Delta^2\xi_2$		
		ΔR_3			$\Delta\xi_3$			
ϱ_4	R_4			ξ_4				

Tabelle 3.

ϱ	$R_{3,1}$	ΔR	$\Delta^2 R$	ξ	$\Delta\xi$	$\Delta^2\xi$	$\Delta^3\xi$	$\Delta^4\xi$
10	0,116 16			0,005 17				
		0,028 44			0,000 89			
9,5	0,144 60		0,006 04	0,006 06		0,000 04		
		0,034 48			0,000 93		-0,000 07	
9,0	0,179 08		0,006 97	0,006 97		-0,000 03		-0,000 04
		0,041 45			0,000 90		-0,000 11	
8,5	0,220 53		0,007 86	0,007 87		-0,000 14		
		0,049 31			0,000 76			
8,0	0,269 84			0,008 63				

rücken bei $\varrho = 0$ sehr nahe zu den Werten $R_{n,k} = 0$ heran, und es war keine Veranlassung zur Verbesserung der Q-Kurve. In Fig. 2 sind die berechneten Eigenfunktionen für Natrium angegeben.

3. Berechnung der Zahlen der Dispersionszentren. Mit Hilfe der gefundenen Eigenfunktionen für den Übergang des Atoms aus dem Zustande n, k in den Zustand n', k' stellen wir die Heisenbergsche Koordinatenmatrix zusammen:

$$\left.\begin{aligned} X &= \int_\tau x\, \psi_{n,k,m} \cdot \overline{\psi}_{n',k',m'}\, d\tau \\ Y &= \int_\tau y\, \psi_{n,k,m} \cdot \overline{\psi}_{n',k',m'}\, d\tau \\ Z &= \int_\tau z\, \psi_{n,k,m} \cdot \overline{\psi}_{n',k',m'}\, d\tau \end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

wo $d\tau$ ein Volumenelement bedeutet. Für Übergänge der Hauptserie haben wir folgende Werte der n, k, m, n', k', m':

$$\begin{aligned} n &= n & n' &= 3 \\ k &= 2 & k' &= 1 \\ m &= \pm 1,0 & m' &= 0 \end{aligned}$$

In die Integrale (9) sind die normierten Eigenfunktionen einzusetzen. Wenn man in (9) Polarkoordinaten einführt, so zerfallen die Integrale in drei Teile; zwei dieser Teile mit den Variabeln ϑ und φ ließen sich ausrechnen und dann bleibt nur ein Integral übrig, welches das Maß für die Intensität der Übergänge $n, 2 \to 3,1$ liefert, d. h.

$$\sum_{m,m'} (X^2 + Y^2 + Z^2)_{n,k,m \to n',k',m'} = \sum_{n,2 \to 3,1} = \frac{\left(\int_0^\infty \varrho\, R_{n,2}\, R_{3,1}\, d\varrho\right)^2}{\int_0^\infty R_{n,2}^2\, d\varrho \cdot \int_0^\infty R_{3,1}^2\, d\varrho}. \qquad (10)$$

Diese Integrale kann man nur näherungsweise mit Hilfe der Zahlentabellen der Eigenfunktionen $R_{n,k}$ integrieren, welche nach § 2 berechnet sind. Die Rechnung führte ich graphisch durch: die unter den Integralen stehenden Funktionen wurden in großem Maßstabe auf Millimeterpapier

eingezeichnet und die Oberfläche dieser Funktion berechnet. Einzelne Integrale, welche zur Intensitätsbestimmung der Linien der Hauptserie gebraucht wurden, ergaben folgende Werte:

Tabelle 4.

$\int_0^\infty R_{3,1}^2\, d\varrho =$	3,371	$\int_0^\infty \varrho\, R_{3,1} R_{3,2}\, d\varrho =$	42,94
$R_{3,2}^2$	28,75	$R_{3,1} R_{4,2}$	— 12,64
$R_{4,2}^2$	305,5	$R_{3,1} R_{5,2}$	20,44
$R_{5,2}^2$	5976	$R_{3,1} R_{6,2}$	— 61,5
$R_{6,2}^2$	$1{,}74 : 10^5$		

Die Integrale $\int_0^\infty \varrho\, R_{3,1} R_{n,2}\, d\varrho$ sind mit verschiedener Genauigkeit berechnet worden. Hier kommen zwei Fehlerquellen in Betracht: 1. Im allgemeinen bestehen diese Integrale aus zwei Teilen: einen negativem und einem positiven, die oft sehr wenig verschiedene Absolutwerte haben. So ist für $n = 5$ der positive Teil gleich + 96,5, der negative — 76,06. Wenn wir jeden Teil auf $^1/_4\,\%$ genau bestimmen, so beträgt der Fehler für das ganze Integral (9) etwa $2\,\%$ und Σ etwa $4\,\%$. Etwas genauer werden die Integrale für $n = 3$ und 4 bestimmt. 2. Der Einfluß der Unrichtigkeit der Q-Kurve*. Wie aus § 1 zu ersehen, ist diese Kurve genau bestimmt für $\varrho > 3$. Für $\varrho < 3$ wird die Kurve aber nur sehr genähert bestimmt und weicht von der Sugiuraschen ab. Doch hat dieser Teil der Q-Kurve einen großen Einfluß auf die Werte der uns interessierenden Integrale. In der folgenden Tabelle 5 sind zum Vergleich angeführt: 1. die Gesamtwerte dieser Integrale und 2. die Werte des Teiles zwischen $\varrho = 0$ und $\varrho = 3$.

Tabelle 5.

	$\int_0^\infty \varrho\, R_{3,1} R_{n,2}\, d\varrho$	$\int_0^3 \varrho\, R_{3,1} R_{n,2}\, d\varrho$	%
$3_1, 3_2$	42,94	3,5	8,1 %
$3_1, 4_2$	— 12,64	6,04	48 %
$3_1, 5_2$	20,44	19,0	93 %
$3_1, 6_2$	— 61,5	64	104 %

Wir sehen, daß die relativen Werte dieses Anteiles mit n zunehmen, und die Genauigkeit der Berechnung dieser Integrale wird durch die Unrichtigkeit der Q-Kurve in dem Gebiet $0 < \varrho < 3$ bestimmt. Wie groß der

* Dies habe ich einer brieflichen Mitteilung von Herrn Dr. Trumpy zu verdanken.

Einfluß dieser Unrichtigkeit ist, kann nur der Vergleich mit dem Experiment zeigen.

Mit Hilfe der Werte der Integrale bilden wir nach (10) die Größen Σ, welche den Intensitäten proportional sind.

Übergänge $n_2 \to 3_1$	Σ
$3_2 \to 3_1$	19,01
$4_2 \to 3_1$	0,155
$5_2 \to 3_1$	0,020 74
$6_2 \to 3_1$	0,006 45

Die Größe f (die Oszillatorstärke) wird aus der bei Sugiura zitierten Formel

$$f_{n,2 \to 3,1} = \frac{1}{3} \frac{1}{g_{3,1}} \frac{\nu_{n,2 \to 3,1}}{R} \Sigma_{n,2 \to 3,1}$$

berechnet, wo $g_{3,1}$ das statistische Gewicht der Terme 3_1 (s-Terme) gleich 1 und $\nu_{n,2 \to 3,1}$ die Wellenzahl der den Übergängen $n, 2 \to 3,1$ entsprechenden Linien sind. Die Resultate der Rechnungen für f sowie die experimentell gefundenen Verhältnisse sind in der Tabelle 6 zusammengestellt. Der Index bei f bedeutet die Ordnungszahl der Linie in der Hauptserie.

Tabelle 6.

	Berechnet	Beobachtet	Abweichung in %
$f_1 = 0{,}979\,6$			
$f_2 = 0{,}014\,26$	$f_1 : f_2 = 68{,}7$	69,5	1,1
$f_3 = 2{,}21 \cdot 10^{-2}$	$f_2 : f_3 = 6{,}46$	6,84	5,6
$f_4 = 7{,}3 \cdot 10^{-4}$	$f_3 : f_3 = 3{,}03$	3,25	6,8

Die Übereinstimmung mit der Beobachtung ist hinreichend gut, doch ist eine systematische Abweichung zu erkennen. Die berechneten Zahlen sind stets kleiner, als die beobachteten; vielleicht kann man diese Abweichung auf die Unrichtigkeit der Integrale $\int_0^\infty \varrho R_{n,2} R_{3,1} d\varrho$ zurückführen. Die Unrichtigkeit in der Q-Kurve ist eine solche, daß sie kleinere Werte für die Verhältnisse und immer größere Werte für f_i gibt, d. h., daß die berechneten Werte von f_i etwas langsamer abnehmen als die beobachteten.

4. Die Rechnung für die Neben- und Kombinationsserien. Außer der Hauptserie wurden die Rechnungen auch für die Nebenserien und einige Kombinationsserien durchgeführt. Alle Linien für welche die Oszillatorstärken f berechnet worden sind, sind in Fig. 3 mit einem Pfeile

gekennzeichnet. Für die zweite Nebenserie wurde die Eigenfunktion für den Term 4_1 berechnet und es wurden für den Übergang $4,1 \to 3,2$ der ersten Linie dieser Serie folgende Werte erhalten:

$$\int_0^\infty R_{4,1}^2 \, d\varrho = 39{,}78$$

$$f_{4,1 \to 3,2} = 0{,}163.$$

$$\int_0^\infty \varrho \, R_{4,1} R_{3,2} \, d\varrho = 144{,}7$$

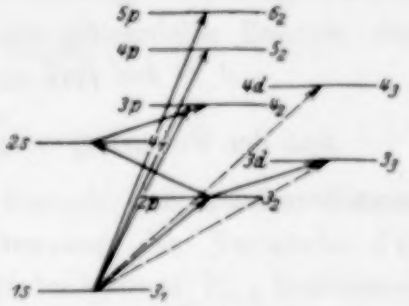


Fig. 3.

Für die erste Nebenserie ist es notwendig, die Rechnung der Eigenfunktionen für die Terme 3_3, 4_3 durchzuführen. Da die Wellenzahlen dieser Terme aber sehr wenig von den entsprechenden beim Wasserstoff abweichen, so wurden einfach die Eigenfunktionen für Wasserstoff benutzt. Für die zwei ersten Linien dieser Serie erhalten wir:

$$\int_0^\infty \varrho \, R_{3,2} R_{3,3} \, d\varrho = 1018$$

$$\int_0^\infty \varrho \, R_{3,2} R_{4,3} \, d\varrho = -1000 \qquad f_{3,3 \to 3,2} = 0{,}832$$

$$\int_0^\infty R_{3,3}^2 \, d\varrho = 10690; \qquad f_{4,3 \to 3,2} = 0{,}108$$

$$\int_0^\infty R_{4,3}^2 \, d\varrho = 11520,$$

d. h. wir haben hier einen sehr langsamen Intensitätsabfall.

Weiter wurde die Wahrscheinlichkeit der Übergänge $4_1 \to 4_2$, d. h. $2s - 3p$ berechnet, wofür wir alle Eigenfunktionen schon haben. So bekommen wir

$$\int_0^\infty \varrho \, R_{4,2} R_{4,1} \, d\varrho = 1090 \quad \text{und} \quad f_{4,2 \to 4,1} = 1{,}35.$$

Weiss* hat die Intensität dieser Linie mit dem zweiten Gliede der Hauptserie des Natriums verglichen und für das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten dieser beiden Linien den Wert

$$\frac{A_{2s-3p}}{A_{1s-3p}} = 25$$

* K. Weiss, Ann. d. Phys. (5) **1**, 565, 1929.

bekommen; diese Kombinationslinie ist 25 mal wahrscheinlicher, als das zweite Dublett der Hauptserie. Aus meinen Rechnungen kann man auch dies Verhältnis erhalten, wenn man $f_2 = 0{,}01436$ setzt. Dann ist

$$\frac{f_{2s-3p}}{f_{1s-3p}} = \frac{1{,}35}{0{,}01426} = 94{,}7.$$

Aus der Formel $f_i = A_{ki}\frac{g_k}{g_i} C \lambda_{ki}^2$, wo C eine Konstante ist, kann man berechnen, daß

$$\frac{A_{2s-3p}}{A_{1s-3p}} = 2{,}1$$

ist, d. h. daß es 12 mal kleiner ist, als der experimentell gefundene Wert. Man kann vermuten, daß die experimentelle Zahl ungenau ist: tatsächlich erhalten wir aus dieser Zahl $\frac{f_{2s-3p}}{f_{1s-3p}} = 1110$ und auch $f_{2s-3p} = 1110 \cdot 0{,}01426 = 15{,}9$. Diese Zahl zeigt, daß die Zahl der Dispersionszentren, welche der Absorptionslinie aus dem angeregten Zustand $2s$ (d. h. 4_1) entspricht, 16 mal größer ist, als die Zahl der in diesem Zustand befindlichen angeregten Atome. Dieser Zustand kann nur den Übergang $4_1 \to 3_2$ geben mit dem negativen Glied $f = 0{,}163$. Wir finden also, daß die experimentelle Zahl für $f_{4,2 \to 4,1}$ mit dem Reiche und Thomasschen* f-Summensatz im Widerspruch steht.

Endlich wurde der Versuch gemacht, die Intensität der verbotenen (s, d)-Linien abzuschätzen. Hier tritt aber die Schwierigkeit auf, daß nach der Wellenmechanik die Übergänge mit $\Delta l > 1$ oder $= 0$ durch die Eigenschaften der Legendreschen Polynome verboten sind: der Teil der Integrale (9) nach den Winkelvariabeln liefert einfach Null. Um dies Verbot aufzuheben, ist eine Störung nötig. Da die Intensitäten dieser Linien sehr klein sind**, so kann man annehmen, daß die Störung stark auf die Legendreschen Polynome wirken muß, die Eigenfunktionen $R_{n,k}$ aber wenig verändert. Dann können wir nur die radialen Teile der Integrale (9), d. h. die Integrale (10) berechnen und nur das Verhältnis dieser Integrale, d. h. das Verhältnis der Oszillatorstärken betrachten. So erhält man $\frac{f_{3,3 \to 3,1}}{f_{4,3 \to 3,1}} = 3{,}3$, d. h. eine langsamere Intensitätsveränderung. Dieser Wert stimmt mit dem Experiment für Natrium überein, bei welchem die zwei Linien, die zweite ein wenig schwächere, gleichzeitig beobachtet wurden.

* F. Reiche und W. Thomas, ZS. f. Phys. **34**, 510, 1925.

** W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **57**, 387, 1929.

Zur Berechnung der absoluten Werte der Intensitäten dieser Linie muß über die Natur der Störung irgendeine Voraussetzung getroffen werden. Wir machen die Annahme, daß die Ursache der Störung in der Unsymmetrie des Atomfeldes liegt, und setzen an, daß die potenzielle Energie des Elektrons einen von den Winkeln abhängigen Teil hat, d. h.

$$U(r, \vartheta) = V(r) + \frac{\alpha}{r^3} \cos \vartheta,$$

wo $V(r)$ die aus der Q-Kurve gewonnene Energie und α einen kleinen Parameter bedeuten. Dies führt zur Trennung der Variabeln der Schrödingerschen Gleichung; für die Eigenfunktionen $R_{n,k}$ bekommen wir die frühere Gleichung (7), in die Gleichung für das Legendre Polynomen kommt aber ein neues Glied hinzu

$$[(1 - x^2) X_l'' - 2x X_l' - \frac{m^2}{1 - x^2} X_l + \lambda_l X_l] - \beta x X_l = 0,$$

wo $x = \cos \vartheta$ und $\beta = \frac{8 \pi^2 m \alpha}{h^2}$ sind. In Klammern steht die gewöhnliche Gleichung für die Polynome $X_l = P_l^m(x)$, wenn $\lambda_l = l(l+1)$ die Eigenwerte sind.

Nach der Störungstheorie kann man die Gleichung auflösen; für die Eigenfunktionen erhalten wir

$$X_l = P_l^m(x) + \beta \sum_{i=1}^{\infty} \frac{P_i^m(x) \int_{-1}^{+1} x P_l^m(x) P_i^m(x) dx}{\lambda_l - \lambda_i}. \qquad (11)$$

Diese Formel zeigt, daß auf die Terme mit irgendeinem l auch die Legendreschen Polynome der Nachbarterme wirken. Wenn wir z. B. die f-Werte für den Übergang $s \to d$, d. h. $l = 0 \to l = 2$ ausrechnen, so befindet sich in Summe (11) ein Glied mit $l = 1$, welches von Null verschiedene Werte des Integrals geben wird. So finden wir, daß das „Verbot" aufgehoben wird und solche Linien auch „erlaubte" sind. Mit Hilfe der experimentell beobachteten Intensitäten der verbotenen Linien des Natriums gibt die Rechnung für die Größe α einen Wert von etwa 10^{-29}. Die unter der hier gemachten einfachsten Voraussetzung gegebene Betrachtung soll nur zeigen, daß verbotene Linien in unsymmetrischen Feldern nicht mehr verboten sind.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. Roschdestwensky für sein großes Interesse an dieser Arbeit und auch Herrn Dr. Fock für mehrere Diskussionen meinen besten Dank sagen.

Leningrad, Optisches Staatsinstitut.

Über die Strahlenbrechung an der Grenze von bewegten Medien.

Von **D. J. Eropkin** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. September 1929.)

Es wird die Formel für die Längenänderung einer Lichtwelle bei der Brechung an der Grenze bewegter Medien, und das Brechungsgesetz an der bewegten Grenze abgeleitet.

In diesem Falle wendet der Astronom bei der Untersuchung der Veränderung der Richtung und der Natur eines Lichtstrahles die Gesetze der gewöhnlichen Optik an und erhält so ein einigermaßen annäherndes Resultat. In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse aber komplizierter, weil der Lichtstrahl unter verschiedenen Bedingungen an Grenzen gebrochen und reflektiert wird, die sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten bewegen. — Die unten abgeleiteten Formeln erlauben es, in jedem einzelnen solchen Falle die Wirkung der in der Fortpflanzungsrichtung des Lichtstrahles befindlichen und Brechung verursachenden Massen (in den Atmosphären der Sonne und der Sterne, bei Bedeckungen und Verfinsterungen der Jupitertrabanten, bei Mondfinsternissen usw.) und damit die Größenordnung der bei der gewöhnlichen Berechnung vernachlässigten Beträge abzuschätzen.

§ 1. Wir betrachten die Veränderung, welche eine Lichtwelle bei der Brechung an der Grenze bewegter Medien erleidet*. Der Einfachheit halber untersuchen wir hier den speziellen Fall des Überganges des Strahles aus einem bewegten Medium in ein anderes, wobei der Strahl normal zu dessen Grenze verläuft. Dabei nehmen wir an, daß der Strahl von einem Medium mit dem Brechungsexponent n_1 in ein Medium mit dem Brechungsexponent n_2 eintritt und daß die Bewegung der Medien auch längst der Normale vor sich geht.

Es befinde sich die Grenze in einem gegebenen Moment im Punkte o (Fig. 1). Wir betrachten zwei aufeinanderfolgende gleiche Phasen, von denen sich die erste im Punkte o und die zweite im Punkte f befinden

---

* Diese Frage war schon bereits von W. A. Michelson in der Notiz: On Doppler's Principle, Astrophys. Journ. **13**, 192, 1901, berührt worden.

und wobei die Phase o die Stellung q einnehmen soll, während die Phase f die Grenze im Punkte p einholt. Es sei die ursprüngliche Wellenlänge

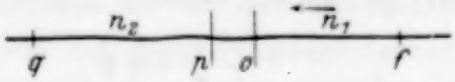


Fig. 1.

mit λ_1 und die veränderte Wellenlänge mit λ_2 bezeichnet, beide Wellenlängen auf das Vakuum bezogen.

Wir erhalten dann:

$$\frac{\lambda_1}{n_1} = of = fp - po$$

$$\frac{\lambda_2}{n_2} = qp = qo - po$$

und daraus:

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{n_2}{n_1} \cdot \frac{qo - po}{fp - po}.$$

Die Abstände po, fp, qo sind demselben Zeitabschnitte proportional; deswegen können sie in diesem Ausdruck durch die entsprechenden Geschwindigkeiten ersetzt werden.

Die Geschwindigkeit der Medien und ihrer Grenzlinien sei mit v bezeichnet, die Geschwindigkeit der Ausbreitung der Phase sei c_1 im Medium n_1, c_2 im Medium n_2.

Dann erhalten wir:

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{n_2}{n_1} \cdot \frac{c_2 - v}{c_1 - v}. \tag{1}$$

Berücksichtigen wir die Mitführung des Lichtes durch das bewegliche Medium, so haben wir nach der Fresnelschen Formel:

$$\left.\begin{aligned} c_1 &= \frac{c}{n_1} + \left(1 - \frac{1}{n_1^2}\right) v \\ \text{und} \\ c_2 &= \frac{c}{n_2} + \left(1 - \frac{1}{n_2^2}\right) v \end{aligned}\right| \tag{2}$$

wo c die Geschwindigkeit des Lichtes im leeren Raum ist.

Diese Werte von c_1 und c_2 einsetzend, bekommen wir endgültig

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{c - \frac{v}{n_2}}{c - \frac{v}{n_1}}. \tag{3}$$

Wenn wir die Bewegung der Wellenflächen betrachten, welche die Grenze unter dem Winkel φ treffen und unter dem Winkel ψ gebrochen werden, so erhalten wir in gleicher Weise:

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{c - \frac{v}{n_2}\cos\psi}{c - \frac{v}{n_1}\cos\varphi}. \tag{4}$$

§ 2. Wir wollen eine gewisse formale Erweiterung des Begriffs „Brechungsexponent“ als das Verhältnis zweier Geschwindigkeiten (der größeren zur kleineren), durch welche die gegebene Grenze gekennzeichnet wird, zulassen. Wir betrachten formell die Ausstrahlung und die Absorption als einen besonderen Fall der Brechung, und zwar der Brechung an der Grenze mit dem Brechungsexponent ∞.

In diesem Falle, wenn der Strahl aus dem Medium mit dem Brechungsexponent ∞ in den leeren Raum eintritt, was der Ausstrahlung entspricht, das heißt für $n_1 = \infty$ und $n_2 = 1$, ergibt die Formel (3):

$$\lambda_2 = \lambda_1 \frac{c - v}{c} = \lambda_1 \left(1 - \frac{v}{c}\right), \tag{5}$$

d. h. die bekannte Doppler-Fizeausche Formel für eine bewegte Quelle.

Ist der Wert von $n_1 = 1$ und $n_2 = \infty$, was der Absorption entspricht, so bekommen wir die Doppler-Fizeausche Formel für den Fall des bewegten Beobachters.

$$\lambda_2 = \lambda_1 \frac{c}{c - v} \cong \lambda_1 \left(1 + \frac{v}{c}\right). \tag{6}$$

Mit $n_1 = 1$ und $n_2 = -1$ haben wir den Fall der Reflexion an bewegten Spiegeln, und die Formel (3) führt zu dem bekannten Ausdruck:

$$\lambda_2 = \lambda_1 \frac{c + v}{c - v} \cong \lambda_1 \left(1 + 2\frac{v}{c}\right). \tag{7}$$

Auf diese Weise erscheinen die Formeln von Doppler-Fizeau als Spezial- und Grenzfälle von (3) oder (4).

Stellen wir uns aber ein Medium mit dem Brechungsexponent n vor, wobei ein Teil dieses Mediums sich relativ zum anderen bewegt, so haben wir in (2)

$$c_1 = \frac{c}{n} \quad \text{und} \quad c_2 = \frac{c}{n} + \left(1 - \frac{1}{n^2}\right) v$$

und daraus:

$$\lambda_2 = \lambda_1 \frac{c - \frac{v}{n}}{c - nv}. \tag{8}$$

§ 3. Jetzt werden wir, von dem Fermatschen Prinzip ausgehend, das Gesetz der Lichtbrechung für die bewegte Grenze bestimmen. Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß der Lichtstrahl aus dem leeren Raume in das Medium mit dem Brechungsexponent n eintritt, welches durch eine Ebene begrenzt ist und sich normal zu dieser Grenze bewegt.

Es komme der Lichtstrahl in einem bestimmten Moment aus einem Punkte A und gehe gebrochen durch einen anderen Punkt B und es sei l_1 die Entfernung der bewegten Grenze von A, wenn der Strahl von dem Punkte A ausgeht, und l_2 deren Entfernung von B. Wir bezeichnen mit t die Zeit der Ausbreitung des Lichtes von A bis B, mit φ den Einfallswinkel, mit ψ den Brechungswinkel, mit s_1 die Länge des Strahlenweges im leeren Raum und mit s_2 diejenige im Medium.

Nehmen wir an, daß während der Zeit, die der Lichtstrahl gebraucht, um die Grenze einzuholen, die letztere aus der Lage MN in die Lage

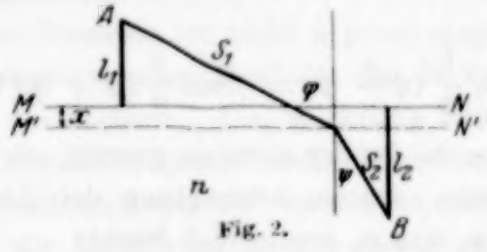


Fig. 2.

$M'N'$ gekommen ist, wobei sie den Weg x zurückgelegt hat, so haben wir die Grundbeziehungen:

$$s_1 + n s_2 = c t \tag{9}$$

und

$$s_1 \sin \varphi + s_2 \sin \psi = \text{const.}, \tag{10}$$

außerdem haben wir nach Fig. 2:

$$l_1 + x = s_1 \cos \varphi; \quad l_2 - x = s_2 \cos \psi$$

und

$$x = \beta s_1, \quad \text{wo} \quad \beta = \frac{v}{c}.$$

Die Werte s_1 und s_2 einsetzend, finden wir:

$$\frac{l_1}{\cos \varphi - \beta} + \frac{n}{\cos \psi} \cdot \frac{l_2 \cos \varphi - \beta l_1 - \beta l_2}{\cos \varphi - \beta} = c t \tag{11}$$

und

$$\frac{l_1 \sin \varphi}{\cos \varphi - \beta} + \frac{l_2 \cos \varphi - \beta l_1 - \beta l_2}{\cos \varphi - \beta} \cdot \operatorname{tg} \psi = \text{const.} \tag{12}$$

Wir differenzieren die erhaltenen Ausdrücke nach φ, und ψ, und indem wir nach dem Fermatschen Prinzip $dt = 0$ setzen, bekommen wir:

$$l_1 \sin\varphi \left(\frac{n\beta}{\cos\psi} - 1\right) d\varphi = \frac{n \sin\psi}{\cos^2\psi} (l_2 \cos\varphi - \beta l_1 - \beta l_2)(\cos\varphi - \beta)\, d\psi \qquad (13)$$

und

$$l_1 (\beta \sin\varphi \operatorname{tg}\psi + \beta\cos\varphi - 1)\, d\varphi = \frac{1}{\cos^2\psi} (l_2\cos\varphi - \beta l_1 - \beta l_2)(\cos\varphi - \beta)\, d\psi. \qquad (14)$$

Durch Division von (13) durch (14) erhalten wir das Gesetz der Lichtbrechung an der bewegten Grenze:

$$\sin\varphi - n\sin\psi = n\beta\sin(\varphi - \psi). \qquad (15)$$

Auf diese Weise kann auch das von M. Abraham* auf anderem Wege gefundene Gesetz der Reflexion an einem bewegten Spiegel abgeleitet werden:

$$\sin\frac{1}{2}(\psi - \varphi) = \beta \sin\frac{1}{2}(\psi + \varphi)^{**}. \qquad (16)$$

Wird in (15) $v = 0$ oder $c = \infty$ gesetzt, so kommt das Gesetz von Descartes heraus. Durch Betrachtung der Lichtbrechung an der Grenze der Medien n_1 und n_2 ergibt sich leicht:

$$\frac{\sin\varphi}{\sin\psi} = \frac{\frac{c}{n_1} - v\cos\varphi}{\frac{c}{n_2} - v\cos\psi}. \qquad (17)$$

Wird noch die Mitführung des Lichtes nach der Fresnelschen Formel berücksichtigt, so kann man das Gesetz der Brechung der Wellenflächen auf die Form

$$\frac{n_2 \sin\psi}{n_1 \sin\varphi} = \frac{c - \frac{v}{n_2}\cos\psi}{c - \frac{v}{n_1}\cos\varphi} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$$

bringen, welche mit (4) identisch ist.

Leningrad, Astronomisches Institut, 29. August 1929.

---

* Ann. d. Phys. **14**, 236, 1904.

** oder, wie es gewöhnlich geschrieben wird:

$$\frac{\sin\psi}{\sin\varphi} = \frac{c + v\cos\psi}{c - v\cos\varphi}.$$

Form und Substanz.

Von **Georg Rumer** in Moskau.

(Eingegangen am 21. August 1929.)

Die Analyse der Einsteinschen Gleichungen $R_{ik} = 0$ führt zu einer einheitlichen Feldtheorie, die keine neuen Hypothesen über die Struktur des Raumes erfordert. Wie der Begriff der Ruhe von dem Bezugssystem abhängt, so hängt der Begriff des Leeren vom Bezugsraum ab. Der Substanzbegriff hat nur einen relativen Sinn.

An der Wirklichkeit unterscheidet man mit Kant den qualitativen Inhalt (Substanz) von seiner Form, der räumlich-zeitlichen Ausbreitung. Die Wandlung, die der Formbegriff seit der Aufstellung der allgemeinen Relativitätstheorie erfahren hat, kann man am besten mit H. Weyl* in folgenden Worten ausdrücken:

„Die metrische Struktur ist nicht a priori gegeben, sondern ist ein Zustandsfeld von physikalischer Realität, das in kausaler Abhängigkeit steht vom Zustand der Materie. Das Wirkliche zieht in den Raum nicht ein wie in eine rechtwinklig gleichförmige Mietskaserne, an welchem all sein wechselvolles Kräftespiel spurlos vorübergeht, sondern wie die Schnecke baut, und gestaltet die Materie selbst sich dies Haus."

Zu dieser Auffassung ist Einstein gekommen, indem er die skalare Poissonsche Gleichung der Newtonschen Gravitationstheorie

$$\Delta(\varphi) = \varrho$$

durch die tensorielle Gleichung**

$$^4R_{ik}(^4g_{\mu\nu}) = -\varkappa(^4T_{ik} - \tfrac{1}{2}\,^4g_{ik}T) \qquad (1)$$

ersetzt hat. Der Energietensor auf der rechten Seite tritt als Quelle, die zehn Komponenten des Maßtensors $^4g_{\mu\nu}$ als Potentiale des Gravitationsfeldes zum Vorschein. Auch bei Einstein bleibt die Kantsche Auffassung aufrechterhalten mit dem Unterschied, daß die Substanz auf die Form wirkt.

Die Substanz (Quelle) gestaltet (induziert) sich ihr Haus (das metrische Feld).

I. Ich möchte weiter zeigen, daß auch bei den Gleichungen für den leeren Raum

$$^4R_{\mu\nu} = 0 \qquad (2)$$

* H. Weyl, Mathematische Analyse des Raumproblems 1923.

** Die Indizes oben links zeigen die Zahl der Dimensionen an.

die verborgene Quelle der reinen Gravitation zum Vorschein gebracht werden kann. Wir denken uns zu diesem Zwecke die Welt einer Transformation unterworfen:

$$^4\mathfrak{x} = {}^4\mathfrak{x}\,(\bar{x}_1\bar{x}_2\bar{x}_3\bar{x}_0), \qquad \frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial \bar{x}\,i} = {}^4\mathfrak{e}_i, \quad {}^4\mathfrak{e}_i = (e_i^\alpha).$$

Halten wir $\bar{x}_0$ fest, so stellt sie eine Einbettungstransformation dar. Von dieser verlangen wir erstens, daß die Maßbestimmung des eingebetteten Raumes positiv-definit sei und zweitens, daß der Raum in natürlicher Weise in die Welt eingebettet sei, d. h. der Normalvektor $\mathfrak{e}_0$ ein Einheitsvektor ist, welcher in jedem Punkte senkrecht zum Tangentialraum ist. Dann besteht, wie ich gezeigt habe*, das folgende System von Gleichungen:

$$^4R_{\mu\nu}e_i^\mu e_k^\nu = {}^3R_{ik} + (G\,G_{ik} - G_i^\alpha G_{\alpha k}), \tag{3a}$$

$$^4R_{\mu\nu}e_0^\mu e_k^\nu = G^\alpha_{k;\alpha} - G^\alpha_{\alpha;k}, \tag{3b}$$

$$^4R_{\mu\nu}e_0^\mu e_0^\nu = A_{00}. \tag{3c}$$

Hierin sind $^4R_{\mu\nu}$ und $^3R_{ik}$ die verjüngten Riemanntensoren der Welt und des eingebetteten Raumes, $^3G_{ik} = {}^3G_{ki}$ der zweite Fundamentaltensor des eingebetteten Raumes (wie die bekannten L, M, N der Flächentheorie). „;“ bedeutet die kovariante Ableitung in bezug auf die $^3g_{ik}$, $^3A_{00}$ einen Skalar im Raum. Ist nun $^4R_{\mu\nu} = 0$, so sind (3) die Gleichungen der Gravitation, geschrieben in dreidimensionaler Form. Die Gleichung

$$^3R_{ik} + (G\,.\,G_{ik} - G_i^\alpha G_{\alpha k}) = 0 \tag{4}$$

sagt aus, daß der Raum, in dem ein reines Gravitationsfeld vorhanden ist, von der Euklidizität abweicht. Die Newtonsche Theorie setzt $^3R_{ik} = 0$, nimmt also den Raum euklidisch an. Nehmen wir für einen Augenblick an, daß wir, noch bevor die spezielle Relativitätstheorie die metrische Zusammengehörigkeit von Raum und Zeit festgestellt hat, zu der Erkenntnis gekommen sind, daß ein reines Gravitationsfeld eine Abweichung der Raummetrik von der Euklidizität verursacht (so was hat schon Riemann leise gespürt). Dann müßte der Ansatz gemacht werden:

$$^3R_{ik} - \tfrac{1}{2}\,{}^3g_{ik}R = -\alpha\,{}^3A_{ik}, \tag{5}$$

wo $^3A_{ik}$ der Raumtensor der reinen Gravitation und α eine sehr kleine Zahl ist, die im Einklang mit der Erfahrung ermittelt wird. Nun stellen wir uns weiter vor, daß wir auch zu der Erkenntnis gekommen sind, daß zur genaueren Beschreibung des Gravitationsfeldes auch die vektorielle Gleichung (3b) notwendig ist und schließlich, daß die genaue Gleichung (3c) die nur angenähert richtige Laplacesche Gleichung $\Delta\varphi = 0$ ersetzen

* G. Rumer, Über eine Erweiterung der allgemeinen Relativitätstheorie. Göttinger Nachrichten 1929.

muß. So würden wir letzten Endes dazu kommen, die drei Systeme der Gleichungen in vierdimensionaler Weise zu schreiben:

$$^4R_{\mu\nu} = 0.$$

Dabei bemerken wir für das Weitere, daß wir zum statischen Falle kommen würden, d. h. die Maßbestimmung im Vierdimensionalen würde von der vierten Koordinate unabhängig sein (Zylinderbedingung).

Durch die spezielle Relativitätstheorie hat aber die Entwicklung einen anderen als den eben skizzierten Weg (der ja auch nur theoretisch als möglich zu denken wäre) eingeschlagen. Einstein hat den Raumtensor der reinen Gravitation sozusagen übersprungen. Ich möchte jetzt zeigen, wie dieser Tensor geometrisch zu interpretieren ist. Aus (4) und (5) folgt nach bekannter Rechnung

$$\alpha\,{}^3A_{ik} = (G^\sigma_i G_{\sigma k} - G \,.\, G_{ik}) - \tfrac{1}{2}\, g_{ik}\,(G^\sigma_\sigma G^\varrho_\varrho - G^2).$$

Wir sehen, daß ${}^3A_{ik}$ denselben Bau hat wie der Maxwellsche Spannungstensor und eine quadratische Form der ${}^3G_{ik}$ (Feldstärken der reinen Gravitation) ist.

Wir bezeichnen weiterhin als Feldraum F_n den speziellen Riemannschen Raum, dessen Metrik der Bedingung

$$^nR_{\alpha\beta} = 0, \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3, \ldots n)$$

genügt. F_3 ist euklidisch, also im gewöhnlichen Sinne des Wortes leer, substanzfrei. Ist im Raum ein reines Gravitationsfeld vorhanden, so ist er schon kein F_3, sondern ein Unterraum von F_4. F_4 ist auch „leer", wenn wir die reine Gravitation nicht zur Substanz rechnen, wie es auch in der Einsteinschen Auffassung der Fall ist. Wir sehen, daß der Begriff des „Leeren" relativ ist und davon abhängt, wie wir die Gravitation auffassen. Im Dreidimensionalen ist sie Substanz, im Vierdimensionalen aber ist sie mit der Form (d. h. der metrischen Struktur) verschmolzen. Beide Auffassungen sind aber gleichberechtigt.

II. Das Bisherige erscheint als eine Analyse dessen, was in den Gleichungen

$$^4R_{\mu\nu} = 0$$

als solchen liegt. Ich komme jetzt zum synthetischen Teil im Kantschen Sinne. Nachdem ich erkannt habe, daß die Gleichungen (2) in dreidimensionaler Form geschrieben sein können, erschien mir die Idee von Kaluza* vom fünfdimensionalen Raum, die an sich selbst eine überzeugende Kraft hat, in einem ganz neuen Lichte. Wir unterwerfen den Ansatz von Kaluza

$$^5R_{\mu\nu} = 0$$

* Th. Kaluza, Zum Unitätsproblem der Physik. Berl. Berichte 1921.

für Gravitation und reine Elektrizität der vorhergehenden Analyse. Alles bleibt wie früher, nur statt der Dimensionszeiger 4 und 3 sind 5 und 4 zu schreiben:

$$ {}^{5}R_{\mu\nu} e_i^{\mu} e_k^{\nu} = {}^{4}R_{ik} + (H H_{ik} - H_i^{\alpha} H_{\alpha k}) = 0, \tag{6a} $$

$$ {}^{5}R_{\mu\nu} e_0^{\mu} e_k^{\nu} = {}^{4}H_{k;\alpha}^{\alpha} - H_{\alpha;k}^{\alpha} = 0, \tag{6b} $$

$$ {}^{5}R_{\mu\nu} e_0^{\mu} e_0^{\nu} = {}^{4}A_{00} = 0. \tag{6c} $$

Die Gleichungen (6a) sind die Einsteinschen Gleichungen (1). Daß die Gleichungen (6b) unter gewisser Zylinderbedingung, auf die wir sofort zu sprechen kommen, in der ersten Näherung die Maxwellschen Gleichungen im ladungsfreien Raum

$$ \mathrm{Div}_k F^{ik} = 0 $$

geben, hat bereits Kaluza gezeigt. Die Gleichung (6c) harrt noch ihrer Deutung, die eventuell mit dem Poincaréschen Druck zusammenhängt, wie Einstein und Grommer bemerken*.

Die bei Kaluza als künstlich erscheinende Zylinderbedingung besteht darin, daß der Maßtensor des F_5 unabhängig von der fünften Koordinate ist. Fragen wir uns, was der Zylinderbedingung in F_4 entspricht, so sehen wir sofort, daß es die statische Bedingung der allgemeinen Relativitätstheorie ist.

Es erscheint uns jetzt möglich, den Elektrizitätsbestandteil des Energietensors geometrisch durch den zweiten Fundamentaltensor der Welt auszudrücken. Eine einfache Rechnung gibt aus (1) und (6a)

$$ \varkappa\, {}^{4}T_i^k = (H_i^{\alpha} H_{\alpha}^{k} - H H_i^{k}) - \tfrac{1}{2} \delta_i^k (H_{\alpha}^{\varrho} H_{\varrho}^{\alpha} - H^2). $$

Der Substanzbegriff hat noch eine Änderung erfahren. Der Begriff des „Leeren" hängt davon ab, wie wir die Elektrizität auffassen. In V_3** ist sie Substanz, in V_4 bleibt sie auch Substanz, in F_5 wird sie mit der Form (d. h. der metrischen Struktur) verschmolzen. Alle drei Auffassungen sind gleichberechtigt.

Wir schreiben die Gleichungen (6) in dreidimensionaler Form:

$$ {}^{5}R_{\mu\nu} e_i^{\mu} e_k^{\nu} = {}^{3}R_{ik} + (G \,.\, G_{ik} - G_i^{\alpha} \,.\, G_{\alpha k}) + (E E_{ik} - E_i^{\alpha} E_{\alpha k}) = 0, $$

$$ {}^{5}R_{\mu\nu} e_5^{\mu} e_k^{\nu} = G_{k;\alpha}^{\alpha} - G_{\alpha;k}^{\alpha} + (E_k \overset{21}{T}_{\alpha} - E \overset{21}{T}_k) = 0, $$

$$ {}^{5}R_{\mu\nu} e_4^{\mu} e_k^{\nu} = E_{k;\alpha}^{\alpha} - E_{\alpha;k}^{\alpha} + (G_k \overset{12}{T}_{\alpha} - G \overset{12}{T}_k) = 0, $$

$$ {}^{5}R_{\mu\nu} e_{\alpha}^{\mu} e_{\beta}^{\nu} = {}^{3}A_{\alpha\beta} = 0, \qquad (\alpha, \beta = 4,5). $$

* A. Einstein und J. Grommer, Scripta Universitatis atque Bibliothecae Hierosolyminatarum 1923.

** Es bedeutet V_n einen allgemeinen Riemannschen Raum.

Hierin bedeutet $\overset{21}{T} = -\overset{12}{T}$ die erste Torsion des V_3, E_{ik} seinen dritten Fundamentaltensor. Wir machen jetzt den nächsten Schritt und schreiben die Gleichung für den F_6

$$ {}^6R_{u\,v}e^u_i e^v_k = {}^5R_{ik} + ({}^5H_i\,{}^5H_{ik} - {}^5H^\sigma_i\,{}^5H_{\sigma k}) = 0, \tag{7a} $$

$$ {}^6R_{u\,v}e^u_6 e^v_k = {}^5H^\sigma_{k;\sigma} - {}^5H^\sigma_{\sigma;k} = 0, \tag{7b} $$

$$ {}^6R_{u\,v}e^u_6 e^v_6 = {}^5A_{66} = 0, \tag{7c} $$

die wir wie auch in der vierdimensionalen Form

$$ {}^6R_{u\,v}e^u_i e^v_k = {}^4R_{ik} + ({}^4H\,{}^4H_{ik} - {}^4H^\sigma_i\,{}^4H_{\sigma k}) + ({}^4B\,{}^4B_{ik} - {}^4B^\sigma_i\,{}^4B_{\sigma k}) = 0, $$

$$ {}^6R_{u\,v}e^u_6 e^v_k = {}^4H^\sigma_{k;\sigma} - {}^4H^\sigma_{\sigma;k} + ({}^4B^\sigma_k\,\overset{21}{{}^4T}_\sigma - {}^4B\,\overset{21}{{}^4T}_k) = 0, $$

$$ {}^6R_{u\,v}e^u_5 e^v_k = {}^4B^\sigma_{k;\sigma} - {}^4B^\sigma_{\sigma;k} + ({}^4H^\sigma_k\,\overset{12}{{}^4T}_\sigma - {}^4H\,\overset{12}{{}^4T}_k) = 0, $$

$$ {}^6R_{u\,v}e^u_\alpha e^v_\beta = {}^4A_{\alpha\beta} = 0, \qquad (\alpha, \beta = 5{,}6), $$

so auch in der dreidimensionalen Form

$$ {}^6R_{u\,v}e^u_i e^v_k = {}^3R_{ik} + (G\,G_{ik} - G^\sigma_i\,G_{\sigma k}) + (E\,E_{ik} - E^\sigma_i E_{\sigma k}) + (M\,M_{ik} - M^\sigma_i M_{\sigma k}) = 0, $$

$$ {}^6R_{u\,v}e^u_6 e^v_k = G^\sigma_{k;\sigma} - G^\sigma_{\sigma;k} + (E^\sigma_k\,\overset{21}{T}_\sigma - E\,\overset{21}{T}_k) + (M^\sigma_k\,\overset{31}{T}_\sigma - M\,\overset{31}{T}_k) = 0, $$

$$ {}^6R_{u\,v}e^u_5 e^v_k = E^\sigma_{k;\sigma} - E^\sigma_{\sigma;k} + (G^\sigma_k\,\overset{12}{T}_\sigma - G\,\overset{12}{T}_i) + (M^\sigma_k\,\overset{32}{T}_\sigma - M\,\overset{32}{T}_k) = 0, $$

$$ {}^6R_{u\,v}e^u_4 e^v_k = M^\sigma_{k;\sigma} - M^\sigma_{\sigma;k} + (G^\sigma_k\,\overset{13}{T}_\sigma - G\,\overset{13}{T}_i) + (E^\sigma_k\,\overset{23}{T}_\sigma - E\,\overset{23}{T}_k) = 0, $$

$$ {}^6R_{u\,v}e^u_\alpha e^v_\beta = {}^3A_{\alpha\beta} = 0, \qquad (\alpha, \beta = 4, 5, 6) $$

schreiben können. $\overset{12}{T}_k, \overset{13}{T}_k, \overset{23}{T}_k$ sind die drei Torsionen des V_3; G_{ik}, E_{ik}, M_{ik} seine Fundamentaltensoren. Wir haben gesehen, daß ein V_3 entweder selbst ein F_3 ist (dann ist er leer) oder ein Unterraum von F_4 (dann ist in ihm ein Gravitationsfeld vorhanden), oder ein Unterraum von F_5 (dann ist in ihm auch ein reines Elektrizitätsfeld vorhanden). Wo also noch „etwas“ ist, was weder Gravitationsfeld noch Elektrizitätsfeld ist, muß der V_3 ein Unterraum in F_n ($n > 5$) sein. Nun zeigt aber die Geometrie, daß jeder V_3 ein Unterraum eines speziellen F_6, nämlich des euklidischen oder pseudoeuklidischen sechsdimensionalen Raumes ist. Das zeigt uns, daß der Übergang zum F_6 auch der letzte Schritt ist. Wir lassen die Frage offen, was von der Substanz bleibt, falls die Gravitation und Elektrizität von ihr abgespaltet wird. Der Ausdruck Materie (Materiefeld) scheint mir, provisorisch, am passendsten. An den Stellen des V_3, wo er kein Unterraum von F_5 ist, ist der Viererstrom vorhanden. Hier sind wir an der Grenze, wo der Mathematiker stehen bleiben muß,

um das entscheidende Wort des Physikers abzuwarten. Die Gleichungen (6) können der Reihe nach als Gauß-Einsteinsche, Codazzi-Maxwellsche und eventuell Laplacesche genannt werden. Diese letzten harren noch ihrer Deutung.

Unsere Auffassung können wir folgendermaßen formulieren:

Von der Aufgabe der Feldphysik. Die Feldphysik ist eine Geometrie der F_n ($n = 3, 4, 5, 6$), und zwar a) die Geometrie des F_3 ist die euklidische Geometrie, b) die Geometrie des F_4 ist die Einsteinsche Theorie der Gravitation, c) die Geometrie des F_5 ist die Kaluzasche Theorie der Gravitation und Elektrizität, d) die Geometrie des F_6 ist wie c) an den Stellen, wo der Viererstrom vorhanden ist.

III. Von der Gleichberechtigung der Schreibweise in verschiedenen Dimensionen. Die Gleichungen für einen F_{n+p} ($n = 3, 4, 5$; $p = 3, 2, 1$) können in n-dimensionaler Schreibweise geschrieben werden, indem man die Gauß-Codazzischen Gleichungen für einen V_n in F_{n+p}:

$$ {}^{n+p}R_{\mu\nu} e_i^\mu e_k^\nu = {}^nR_{ik} + \sum_{\alpha=1}^{\alpha=p} (\overset{\alpha}{H}\overset{\alpha}{H}_{ik} - \overset{\alpha}{H}_i^\sigma \overset{\alpha}{H}_{\sigma k}) = 0 \quad \text{(Gauß)}, $$

$$ {}^{n+p}R_{\mu\nu} e_\alpha^\mu e_k^\nu = \overset{\alpha}{H}{}^\sigma_{k;\sigma} - \overset{\alpha}{H}{}^\sigma_{\sigma;k} + \sum_{\beta=1}^{\beta=p} (\overset{\beta}{H}_k^\sigma \overset{\beta\alpha}{T}_\sigma - \overset{\beta}{H} \overset{\beta\alpha}{T}_k) = 0 \quad \text{(Codazzi)} $$

durch die $\frac{p(p+1)}{2}$ skalaren Gleichungen

$$ {}^{n+p}R_{\mu\nu} e_\alpha^\mu e_\beta^\nu = {}^nA_{\alpha\beta} = 0 \quad (\alpha, \beta = 1, 2 \ldots p) $$

ergänzt.

IV. Von der Relativität der Substanz. Die Substanz ist die Abweichung der Geometrie von der Feldmetrik und hat nur einen relativen Sinn, d. h. hängt davon ab, was für einen Bezugsfeldraum wir wählen. Wählen wir als Bezugsfeldraum den F_3 (wie es die alte Physik gemacht hat), so ist auch die Gravitation Substanz. Wählen wir mit Einstein den F_4 als Bezugsfeldraum, so ist die Gravitation keine Substanz. Wählen wir mit Kaluza den F_5, so ist auch das reine Elektrizitätsfeld keine Substanz. Wählen wir den F_6, so ist auch der Viererstrom keine Substanz. Die Wahl des Bezugsraumes steht uns frei. Die zweiten, dritten usw. Fundamentaltensoren des Bezugsraumes sind die Feldstärken der Substanz. Die entsprechenden Energietensoren sind quadratische Formen dieser Feldstärken.

V. Gleichungen der Elektrizität bei Fehlen des Vierstromes (V_4 in F_5):

Maxwellsche Theorie	Vorliegende Theorie	
$S_i^k = F_{i\alpha} F^{k\alpha} - \frac{1}{4}\delta_i^k F_{\alpha\beta} F^{\alpha\beta}$,	${}^4R_i^k - \frac{1}{4}\delta_i^k R = (H H_i^k - H_i^\sigma H_\sigma^k) - \frac{1}{4}\delta_i^k (H^2 - H_\sigma^\varrho H_\varrho^\sigma)$,	(1)
$\frac{\partial F_{ik}}{\partial x^l} + \frac{\partial F_{kl}}{\partial x^i} + \frac{\partial F_{li}}{\partial x^k} = 0$,	${}^5R_{0ikl} + {}^5R_{0kli} + {}^5R_{0lik} = 0$,	(2)
$\frac{\partial F_i^\sigma}{\partial x^\sigma} = 0$,	${}^5R_{0.\sigma i}^{.\sigma} = 0$; $H_{i;\sigma}^\sigma - H_{\sigma;i}^\sigma = 0$,	(3)
Fehlt,	$R_{0.\sigma 0}^{.\sigma} = {}^4A_{00} = 0$.	(4)

Bei Vorhandensein des Viererstromes (V_4 in F_6):

$$
\begin{aligned}
{}^4R_i^k - \tfrac{1}{4}\delta_i^k R &= (H H_i^k - H_i^\sigma H_\sigma^k) - \tfrac{1}{4}\delta_i^k (H^2 - H_\sigma^\varrho H_\varrho^\sigma) \\
&\quad + (B B_i^k - B_i^\sigma B_\sigma^k) - \tfrac{1}{4}\delta_i^k (B^2 - B_\sigma^\varrho B_\varrho^\sigma), \qquad (1)\\
{}^4H_{ik;l} - {}^4H_{il;k} &+ \text{zyklisch} = 0, \qquad (2)\\
{}^6R_{0.\sigma i}^{.\sigma} &= 0; \quad H_{i;\sigma}^\sigma - H_{\sigma;i}^\sigma = B T_i - B_i^\sigma T_\sigma, \qquad (3)\\
{}^6R_{0.\sigma 0}^{.\sigma} &= {}^4\bar{A}_{00} = 0, \qquad (4)
\end{aligned}
$$

zu welchen noch hinzukommen:

$$
\begin{aligned}
{}^6R_{1.\sigma i}^{.\sigma} &= 0; \quad B_{i;\sigma}^\sigma - B_{\sigma;i}^\sigma = H_i^\sigma T_\sigma - H T_i, \qquad (5)\\
{}^4B_{ik;l} - {}^4B_{il;k} &+ \text{zyklisch} = 0, \qquad (6)\\
{}^6R_{1.\sigma 1}^{.\sigma} &= \bar{A}_{11} = 0; \quad {}^6R_{1.\sigma 0}^{.\sigma} = \bar{A}_{10} = 0. \qquad (7)
\end{aligned}
$$

Ich wollte in dieser Arbeit die Relativität des Substanzbegriffs, wie sie aus der allgemeinen Relativitätstheorie notwendig folgt, besonders hervorheben und betonen. Ich lasse deswegen alle Fragen offen (besonders nach der Deutung der fünften und sechsten Dimension), die bei dem heutigen Stande der Wissenschaft noch nicht beantwortet werden können

Herrn Prof. Dr. M. Born bin ich zu besonderem Danke verpflichtet für die Anregung und das Interesse, das er dem Werden meiner Arbeit gezeigt hat.

Göttingen, im August 1929.

Anmerkung bei der Korrektur. Wie ich erst nachträglich erfahren habe, hat bereits H. Mandel* die Theorie eines V_n in $V_{n+\varrho}$ in die Relativitätstheorie eingeführt. Durch den grundlegenden Begriff der Relativität der Substanz unterscheidet sich die vorliegende Theorie von den früheren mehrdimensionalen Auffassungen.

* ZS. f. Phys. **45**, 285, 1927.

Zur einheitlichen Feldtheorie†.

(Ergänzende Mitteilung.)

Von **Raschco Zaycoff** in Sofia.

(Eingegangen am 24. August 1929.)

Es werden die verschiedenen Wahlmöglichkeiten der Hamiltonschen Funktion in der Einsteinschen einheitlichen Feldtheorie diskutiert und die hervorgehenden Feldgleichungen angegeben. Sodann wird die Theorie in einer von Ricci und L. Civita herrührenden Form umgekleidet.

§ 1. In IV habe ich erwähnt, daß die Größen $H^{*\alpha\beta}$ keine homogene quadratische Funktionen der Größen $S_{\alpha\beta\gamma}$ sind. In der Tat liefert eine Berechnung:

$$\frac{2H^{*\alpha\beta}}{\sqrt{g}} = A^{\alpha\beta} + B^{\alpha\beta} + C^{\alpha\beta} \tag{1}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} A^{\alpha\beta} &= \tfrac{1}{12} g^{\alpha\beta} S_{\mu\varkappa\varrho} S^{\mu\varkappa\varrho} - \tfrac{1}{2} S^{\mu\varkappa\alpha} S_{\mu\varkappa}^{\cdot\cdot\beta} \\ B^{\alpha\beta} &= \Lambda^{\mu\varkappa\alpha} S_{\mu\varkappa}^{\cdot\cdot\beta} \\ C^{\alpha\beta} &= \Lambda^{\alpha\mu\varkappa} \Lambda_{\mu\varkappa}^{\cdot\cdot\beta} - \Lambda^{\beta\mu\varkappa} \Lambda_{\mu\varkappa}^{\cdot\cdot\alpha} \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Die Formeln IV (57), (58) lauteten:

$$\left.\begin{aligned} \lim_{\sigma \to 0} \{\varrho| F^{\varrho\alpha}\} + J^{\alpha} &= 0 \\ \lim_{\sigma \to 0} \left\{\varrho| \frac{2H^{*\varrho\alpha}}{\sigma\sqrt{g}}\right\} &= J^{\alpha}, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

wobei „$\varrho|^{\alpha}$ die in IV (11) angedeutete Operation bezeichnet.

In IV(45) haben wir postuliert, daß „$\lim_{\sigma \to 0} \left\{\frac{S_{\alpha\beta\gamma}}{\sigma}\right\}^{\alpha}$ endliche bestimmte Größen sind, die wir in V mit $^*K_{\alpha\beta\gamma}$ bezeichnet haben.

Nun folgt aus (1), (3):

$$J^{\alpha} = \lim_{\sigma \to 0} \left\{\varrho| \frac{A^{\varrho\alpha}}{\sigma}\right\} + \lim_{\sigma \to 0} \left\{\varrho| \left\{\frac{B^{\varrho\alpha}}{\sigma}\right\} + \lim_{\sigma \to 0} \left\{\varrho| \frac{C^{\varrho\alpha}}{\sigma}\right\}\right. . \tag{4}$$

Das erste Glied auf der rechten Seite von (4) verschwindet, das zweite stellt eine endliche Größe dar und, da die Größe J^{α} endlich sein muß, so muß auch offenbar

$$\lim_{\sigma \to 0} \{\varrho| C^{\varrho\alpha}\} = 0 \tag{5}$$

† R. Zaycoff, ZS. f. Phys. **53**, 719; **54**, 590, 738; **56**, 717, 862, 1929. Im folgenden mit I, II, III, IV, V bezeichnet. Vgl. auch die dort aufgewiesene Literatur und die Fehlerberichtigung, ebenda **58**, 143, 1929.

sein, d. h. nach II (21), IV (11), (26), (27):

$$\lim_{\sigma \to 0} \{\tfrac{1}{2} F_{\mu\varkappa}(S^{\mu\varkappa\alpha} + \sigma \wedge^{\mu\varkappa\alpha})\} + \lim_{\sigma \to 0} \{\wedge^{\varrho\mu\varkappa}(\nabla_\varrho \wedge^{\ \ \alpha}_{\mu\varkappa \cdot} + \wedge^{\ \ \sigma}_{\mu\varkappa \cdot} \wedge^{\alpha}_{\cdot \varrho\sigma}) - \wedge^{\mu\varkappa\varrho}(\nabla_\varrho \wedge^{\alpha}_{\cdot \mu\varkappa} + \wedge^{\sigma}_{\cdot \mu\varkappa} \wedge^{\alpha}_{\cdot \varrho\sigma})\} = 0. \quad (6)$$

Das erste Glied von (6) verschwindet und das Verschwinden des zweiten Gliedes liefert 4 Gleichungen, welche ja dann auf Grund der Identitäten und der Gleichungen IV (27), (55) notwendig bestehen müssen. Um diese Schwierigkeit zu überwinden, habe ich in IV Zusatz den Grenzfall „$\lim \sigma = 0$“ ausgeschlossen.

Nach V (6) ist nun

$$^*F_{\alpha\beta} = D_\alpha K_\beta - D_\beta K_\alpha = D_\alpha \lim_{\sigma \to 0} \left\{\frac{^*S_\beta}{\sigma}\right\} - D_\beta \lim_{\sigma \to 0} \left\{\frac{^*S_\alpha}{\sigma}\right\}. \quad (7)$$

Die $^*F_{\alpha\beta}$ sind endlich. Es müssen daher $\lim_{\sigma \to 0} \left\{\frac{^*S_\mu}{\sigma}\right\}$ auch endlich bleiben, d. h. die Gleichungen IV (55) sind notwendig erfüllt. Somit darf nie „σ“ zu Null herabsinken.

§ 2. Wir setzen im Einklang mit IV (1), (2):

$$H = k\{\lambda H_1 + \mu H_2 + \nu H_3\}, \quad (8)$$

wo jetzt λ, μ, ν feste Werte annehmen und wir „k“ beliebig wählen können. Wie in IV begründet wurde, ist durch (8) die allgemeinstmögliche Form der Hamiltonschen Funktion gegeben. Wenn wir gemäß IV (28) setzen:

$$\sigma = \frac{2\lambda + \mu + \nu}{\mu - 2\lambda}, \quad (9)$$

so folgt nach IV (27):

$$D_\mu S^{\alpha\beta\mu} = \sigma F^{\alpha\beta}, \quad (10)$$

welche 6 Gleichungen eine allgemeine Gültigkeit haben.

Um die übrigen 10 Gleichungen, welche eine Verallgemeinerung der Gleichungen IV (68) darstellen, zu erhalten, spalten wir zunächst (8) in zwei Teile auf, also:

$$H = H_{(0)} + \bar{H}$$
$$H_{(0)} = -\tfrac{1}{4} H_1 - \tfrac{1}{2} H_2 + H_3 \dagger. \quad (11)$$

Wir setzen wiederum:

$$H^{\alpha\beta} - \tfrac{1}{2} D_\mu (H^{\alpha\mu\beta} + H^{\beta\mu\alpha}) = L^{\alpha\beta}, \quad (12)$$

† In IV ist statt „$H_{(0)}$“ der Buchstabe „H“ verwendet worden.

woraus folgt, daß die gesuchten Gleichungen zunächst die Form:

$$L^{\alpha\beta}_{(0)} + \overline{L}^{\alpha\beta} = 0 \tag{13}$$

annehmen. Nach IV (64), (65), (67) und (13) folgt:

$$R_{\alpha\beta} - \tfrac{1}{2} g_{\alpha\beta} R = \frac{\overline{L}_{\alpha\beta}}{\sqrt{g}}. \tag{14}$$

Wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= k(2\lambda + \mu) + 1 \\ \beta &= k(2\lambda - \mu) \end{aligned}\right\}. \tag{15}$$

Die Gleichungen (14) nehmen nach einer Berechnung die folgende Form an:

$$\begin{aligned} & R_{\alpha\beta} - \tfrac{1}{2} g_{\alpha\beta} R \\ &= \tfrac{1}{2} g_{\alpha\beta} \left(\frac{\alpha+\beta}{4} \Lambda_{\mu\varkappa\varrho} \Lambda^{\mu\varkappa\varrho} + \frac{\alpha-\beta}{2} \Lambda_{\mu\varkappa\varrho} \Lambda^{\mu\varrho\varkappa} - (\alpha + \beta\sigma) \Lambda_\mu \Lambda^\mu \right) \\ &+ \frac{\alpha+\beta}{4} (\Lambda_{\mu\varkappa\alpha} \Lambda^{\mu\varkappa}_{\cdot\cdot\beta} - 2 \Lambda_{\alpha\mu\varkappa} \Lambda^{\mu\varkappa}_{\beta\cdot}) - \frac{\alpha-\beta}{2} \Lambda_{\alpha\mu\varkappa} \Lambda^{\varkappa\mu}_{\beta\cdot} \\ &+ (\alpha + \beta\sigma) \Lambda_\alpha \Lambda_\beta - \frac{\alpha}{2} D_\mu (\Lambda^\mu_{\alpha\cdot\beta} + \Lambda^\mu_{\beta\cdot\alpha}) \\ &+ \frac{\alpha + \beta\sigma}{2} (D_\alpha \Lambda_\beta + D_\beta \Lambda_\alpha) - (\alpha + \beta\sigma) g_{\alpha\beta} D_\mu \Lambda^\mu. \end{aligned} \tag{16}$$

Also wir haben in den Gleichungen (10), (16) die 16 Gleichungen der einheitlichen Feldtheorie. Aber die Wahl der Konstanten α, β ist wegen des Auftretens der k-Konstante in (15) noch ganz willkürlich. Eine apriorische Überlegung zeigt nun, daß „α“ nur der zwei diskreten Werte 0 und 1 fähig ist.

Es ist:

$$\alpha = 1 \tag{17}$$

in allen Fällen, wo „H“ in der Form:

$$H = \omega_1 H^* + \omega_2 H^{**} \tag{18}$$

dargestellt werden könnte, wobei H^*, H^{**} die Bedeutung IV (29) haben und die Konstanten ω_1 und ω_2 beliebig sind.

Es ist ferner:

$$\alpha = 0 \tag{19}$$

in allen Fällen, wo „H“ nicht in die Form (18) gebracht werden konnte.

Dann folgt aus (15), (19):

$$k = -\frac{1}{2\lambda + \mu}. \tag{20}$$

Aus II (21), IV (26) und (10) folgt:

$$D_\mu (\Lambda^\mu_{\alpha\cdot\beta} - \Lambda^\mu_{\beta\cdot\alpha}) + (1 + \sigma) F_{\alpha\beta} = 0. \tag{21}$$

§ 3. Es bleiben natürlich die Gleichungen V (19) in Kraft†, wobei jetzt allgemein:

$$\frac{S_{\alpha\beta\gamma}}{\sigma} = {}^*K_{\alpha\beta\gamma} \tag{22}$$

gesetzt wird und anstatt V (13) die Formeln:

$$\left.\begin{aligned} \Phi &= \delta_\varkappa \wedge^\varkappa + \delta_\varkappa K^\varkappa = \frac{1}{2\alpha + 3\beta\sigma - 2} \cdot \frac{H}{\sqrt{g}} + \delta_\varkappa K^\varkappa \\ \Psi &= \delta_\varkappa \wedge^\varkappa - \delta_\varkappa K^\varkappa = \frac{1}{2\alpha + 3\beta\sigma - 2} \cdot \frac{H}{\sqrt{g}} - \delta_\varkappa K^\varkappa \end{aligned}\right\}. \tag{23}$$

Es ist nach IV (67) und (16):

$$R = \frac{1}{2\alpha + 3\beta\sigma - 2}\left\{(2\alpha + 3\beta\sigma)\frac{H_{(0)}}{\sqrt{g}} + 2\frac{\overline{H}}{\sqrt{g}}\right\}. \tag{24}$$

In erster Näherung ist gemäß I, S. 724 bis 725:

$$\frac{\partial \bar{\wedge}_\mu}{\partial x_\mu} = 0. \qquad \bar{R} = 0. \tag{25}$$

Bei Benutzung der Formeln IV (71), (72) folgt:

$$\bar{S}_{\alpha\beta\gamma} = -\left(\frac{\partial \bar{d}_{\beta\gamma}}{\partial x_\alpha} + \frac{\partial \bar{d}_{\gamma\alpha}}{\partial x_\beta} + \frac{\partial \bar{d}_{\alpha\beta}}{\partial x_\gamma}\right), \tag{26}$$

wo jetzt $d_{\alpha\beta}$ nicht durch IV (73), sondern wie in IV (75) allgemein definiert sind. Es folgt aus (26) die duale Beziehung:

$${}^*\bar{S}_\alpha = \frac{\partial {}^*\bar{d}_{\alpha\mu}}{\partial x_\mu}, \tag{27}$$

woraus sich

$$\frac{\partial \bar{K}_\mu}{\partial x_\mu} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{\partial {}^*\bar{S}_\mu}{\partial x_\mu} = 0 \tag{28}$$

ergibt.

Nun haben wir anstatt (3):

$$\left.\begin{aligned} {}_\varrho| \frac{2H^{*\varrho\alpha}}{\sigma\sqrt{g}} &= J^\alpha \\ {}_\varrho| F^{\varrho\alpha} + J^\alpha &= 0 \end{aligned}\right\}, \tag{29}$$

oder nach IV (11) und (1), (4):

$$\left.\begin{aligned} D_\varrho F^{\varrho\alpha} &= F^\alpha \\ F^\alpha &= 1/\sigma\, D_\varrho \{A^{\varrho\alpha} + B^{\varrho\alpha} + C^{\varrho\alpha}\} \\ &\quad + \{1/\sigma (A^{\varrho\varkappa} + B^{\varrho\varkappa} + C^{\varrho\varkappa}) + F^{\varrho\varkappa}\} \wedge^\alpha_{\cdot\,\varrho\varkappa} \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

zusammen mit (2).

† Zwischen diesen bestehen zwei identische Beziehungen.

F^α stellt jetzt einen endlichen Vierervektor dar. Die Formeln (30) bilden die Verallgemeinerung der Maxwellschen Gleichungen. Wir unterlassen eine explizite Berechnung der F^α.

Nach IV (70), (75) ist:

$$\bar{k}_{\alpha\beta} = \tfrac{1}{2}\bar{g}_{\alpha\beta} + \tfrac{1}{2}\bar{d}_{\alpha\beta}. \tag{31}$$

Nach I (37) ist ferner:

$$\left.\begin{aligned} \bar{\Lambda}_{\alpha\beta\gamma} &= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \bar{g}_{\alpha\gamma}}{\partial x_\beta} - \frac{\partial \bar{g}_{\beta\gamma}}{\partial x_\alpha}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \bar{d}_{\alpha\gamma}}{\partial x_\beta} - \frac{\partial \bar{d}_{\beta\gamma}}{\partial x_\alpha}\right) \\ \bar{\Lambda}_\alpha &= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \bar{g}_{\alpha u}}{\partial x_u} - \frac{\partial \bar{g}_{u u}}{\partial x_\alpha}\right) + \frac{1}{2}\frac{\partial \bar{d}_{\alpha u}}{\partial x_u} \end{aligned}\right\}. \tag{32}$$

Durch Einsetzen der Formeln (26), (32) in (10), (16) erhält man die verschiedenen Gleichungen in erster Näherung.

Wir sahen, daß „σ“ von Null verschieden sein muß. Außer dieser Einschränkung in der Wahl von „σ“ tritt eine neue hinzu. Es ist nämlich auch:

$$\sigma \neq -1. \tag{33}$$

Denn falls $\sigma = -1$ wäre, so müßte nach (21):

$$D_u\left(\Lambda^u_{\alpha\,.\,\beta} - \Lambda^u_{\beta\,.\,\alpha}\right) = 0 \tag{34}$$

sein, ein Fall, welcher eine unzulässige Entartung der Gleichungen (10) bedeutet.

Der Fall $\alpha = 1$ soll auch ausgeschlossen werden, denn er bringt eine unzulässige Entartung der Gleichungen (16) mit sich.

§ 4. Anwendungen: $H = kH_1$.

In diesem Falle ist:

$$\alpha = 0, \quad k = -\tfrac{1}{2}, \quad \beta = -1, \quad \sigma = -1. \tag{35}$$

Wir haben die unzulässige Entartung der Gleichungen (10).

$H = kH_2$.

Es folgt:

$$\alpha = 0, \quad k = -1, \quad \beta = 1, \quad \sigma = 1, \tag{36}$$

gerade diese Hamiltonsche Funktion hat A. Einstein zuerst betrachtet.

$H = kH_3$.

$$\alpha = 1, \quad k = \text{beliebig}, \quad \beta = 0, \quad \sigma = \tfrac{1}{0}. \tag{37}$$

Nach (10) ist die letzte Beziehung nur dann möglich, wenn zugleich:

$$F_{\alpha\beta} = 0. \tag{38}$$

Der obige Ansatz führt also zu paradoxen Ergebnissen†. Außerdem haben wir die unzulässige Entartung der Gleichungen (16):

$$H = k\{-\tfrac{1}{2}H_1 + (1-\varepsilon)H_3\} \qquad \lim \varepsilon = 0.$$
$$\alpha = 0, \quad k = 1, \quad \beta = -1, \quad \sigma = -\varepsilon, \tag{39}$$

woraus $\lim \sigma = 0$ folgt, d. h. wir haben einen unzulässigen Fall vor uns.

In erster Näherung liefert dieser Ansatz Gleichungen, die mit der ersten Näherung der Gleichungen II (15), (23) zusammenfallen. Jedoch können die Beziehungen II (15), (23), wie eine Vergleichung der Formeln II (7), (13), (14) und IV (7), (17) zeigt, nicht aus einer Hamiltonschen Funktion abgeleitet werden. Damit ist aber auch bewiesen, daß zwischen den letzten Gleichungen keine vier identischen Beziehungen gemäß der Kovarianzforderung bestehen, also keine Identitäten der Form IV (11).

$$H = k\{H_{(0)} + \varepsilon_1 H^* + \varepsilon_2 H^{**}\}, \quad \begin{matrix}\lim \varepsilon_1 = 0 \\ \lim \varepsilon_2 = 0\end{matrix} \quad \lim\left\{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right\} = 0\,\dagger\dagger$$
$$\alpha = 0, \quad k = 1, \quad \beta = \varepsilon_1, \quad \sigma = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}, \tag{40}$$

woraus $\lim \beta = 0$, $\lim \sigma = 0$ folgt, d. h. wieder ein unzulässiger Fall.

Wir können aber sowohl ε_1, ε_2, als auch σ als sehr kleine, jedoch von Null verschiedene Konstanten betrachten†††.

§ 5. Aus I (2), (3), (4) haben wir††††:

$$\left.\begin{aligned} A_m &= h_{\alpha m} A^\alpha, & A^\alpha &= h^{\alpha m} A_m, \\ ds_m &= h_{\alpha m}\, dx^\alpha, & dx^\alpha &= h^{\alpha m}\, ds_m, \\ ds^2 &= g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta = \sum_m ds_m^2, & & \\ \sqrt{g} &= |h_{\alpha m}|, & & \\ d\Omega &= \sqrt{g}\, dx^1\, dx^2\, dx^3\, dx^4 = ds_1\, ds_2\, ds_3\, ds_4 & & \end{aligned}\right\}. \tag{41}$$

Wir definieren die Parameter „s_m“ als nichtholonome Koordinaten der raum-zeitlichen Punkte; „x^α“ als holonome Koordinaten derselben. Zwischen den Differentialen beider Koordinatengruppen bestehen die

† Vgl. I (56).

†† Vgl. IV (24), (33).

††† Vielleicht hat A. Einstein zuletzt diese Tendenz verfolgt, aber man muß, wie wir sahen, ganz gleichgültig, ob ε_1, ε_2 endlich oder unendlich klein seien, doch „$\sigma = \varepsilon_2/\varepsilon_1$“ lediglich als endliche Größe betrachten.

†††† Dem Herauf- und Herunterziehen der lateinischen Indizien kommt keine Bedeutung zu, da gegenüber linearen Transformationen der Unterschied kovariant–kontravariant verschwindet.

Relationen (41), wobei $h_{\alpha m}$, $h^{\alpha m}$ Funktionen der „x^{α}“, nicht aber der „s_m“ sind†

Wir setzen ferner††:

$$\frac{\partial^{\wedge} A}{\partial s_m} = \frac{\partial A}{\partial x_\alpha} h^{\alpha m}, \tag{42}$$

welche Größe die Änderung von „A“ längst „ds_m“ darstellt

Es läßt sich zeigen, daß:

$$\frac{\partial^{\wedge}}{\partial s_r}(A_m B_n) = A_m \frac{\partial^{\wedge} B_n}{\partial s_r} + B_n \frac{\partial^{\wedge} A_m}{\partial s_r} \tag{43}$$

ist. Ferner wird aus I (15):

$$\begin{aligned} (d_1 d_2 - d_2 d_1) x^{\alpha} &= 0 \\ (d_1 d_2 - d_2 d_1) s_m &= \wedge_{klm} d_1 s_l d_2 s_k, \end{aligned} \tag{44}$$

wobei

$$\begin{aligned} \wedge_{klm} &= \wedge^{\cdot\cdot\ \nu}_{\sigma\varrho} h_{\nu m} h^{\sigma k} h^{\varrho l}, \\ \wedge^{\cdot\cdot\ \nu}_{\sigma\varrho} &= \wedge_{klm} h^{\nu m} h_{\sigma k} h_{\varrho l}. \end{aligned} \tag{45}$$

Nach I (7), (8), (12) und (42), (44) ist:

$$\wedge_{klm} = h_{\nu m}\left(\frac{\partial^{\wedge} h^{\nu l}}{\partial s_k} - \frac{\partial^{\wedge} h^{\nu k}}{\partial s_l}\right). \tag{46}$$

Wenn wir setzen:

$$\wedge_{\alpha} h^{\alpha m} = \wedge_m \quad \text{oder} \quad \wedge_m h_{\alpha m} = \wedge_{\alpha}. \tag{47}$$

folgt ferner

$$\wedge_{mrr} = \wedge_m. \tag{48}$$

Wir haben noch:

$$\begin{aligned} S_{klm} &= \wedge_{klm} + \wedge_{lmk} + \wedge_{mkl}, \\ S_{\alpha\beta\gamma} &= S_{klm} h_{\alpha k} h_{\beta l} h_{\gamma m}, \\ {}^{*}S_{\alpha} &= {}^{*}S_m h_{\alpha m}. \end{aligned} \tag{49}$$

Setzen wir:

$$\tfrac{1}{2}\{\wedge_{klm} + \wedge_{kml} + \wedge_{lmk}\} = \sqcap_{klm}, \tag{50}$$

so folgt aus I (13):

$$\sqcap^{\cdot\cdot\ \nu}_{\sigma\varrho} = \sqcap_{klm} h^{\nu m} h_{\sigma k} h_{\varrho l}. \text{†††} \tag{51}$$

Es ergeben sich die Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} &\sqcap_{mrr} = \wedge_m, && \sqcap_{mlk} + \sqcap_{klm} \equiv 0 \\ &\sqcap_{rmr} \equiv 0, \\ &\sqcap_{klm} - \sqcap_{lkm} = \wedge_{klm} \end{aligned}\right\} \tag{52}$$

im Einklang mit I (12), (13), (27).

---

† Vgl. I, S. 722.

†† Das Zeichen „$\wedge$“ bedeutet, daß es sich hier nur um Symbole, nicht aber um Ableitungen schlechthin handelt.

††† $\sqcap_{klm}$ sind die Riccischen Koeffizienten γ_{mkl}

§ 6. Nach I (7), II (5) ist*:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial A_m}{\partial x_\mu} h^{\alpha m} &= \nabla_\mu A^\alpha, & \frac{\partial A_m}{\partial x_\mu} h_{\alpha m} &= \nabla_\mu A_\alpha, \\ D_\mu A^\alpha &= h^{\alpha m}\left(\frac{\partial}{\partial x_\mu} - \Lambda_\mu\right) A_m, & D_\mu A_\alpha &= h_{\alpha m}\left(\frac{\partial}{\partial x_\mu} - \Lambda_\mu\right) A_m. \end{aligned}\right\} \tag{53}$$

Es ist ferner:

$$\left.\begin{aligned} d A_m &= \frac{\partial^\wedge A_m}{\partial s_k} d s_k, \\ \frac{\partial^\wedge A_m}{\partial s_k} &= h_{\alpha m} h^{\mu k} \nabla_\mu A^\alpha \end{aligned}\right\}, \tag{54}$$

und nach I (24) und (44), (54):

$$\frac{\partial^\wedge}{\partial s_k}\left(\frac{\partial^\wedge A \ldots}{\partial s_l}\right) - \frac{\partial^\wedge}{\partial s_l}\left(\frac{\partial^\wedge A \ldots}{\partial s_k}\right) \equiv \Lambda_{klr} \frac{\partial^\wedge A \ldots}{\partial s_r} \tag{55}$$

ganz analog der Identität II (10).

Wir haben noch:

$$F_{mr} = \frac{\partial^\wedge \Lambda_r}{\partial s_m} - \frac{\partial^\wedge \Lambda_m}{\partial s_r}, \tag{56}$$

und wenn wir setzen:

$$\mathrm{d}_r = \frac{\partial^\wedge}{\partial s_r} - \Lambda_r, \tag{57}$$

erhalten wir die Analogien der Identitäten II (11), (21), III (11):

$$\left.\begin{aligned} F_{mn} &\equiv -\mathrm{d}_r \Lambda_{mnr}, \\ (\mathrm{d}_k \mathrm{d}_l - \mathrm{d}_l \mathrm{d}_k) A \ldots &\equiv \mathrm{d}_m (\Lambda_{klm} A \ldots), \\ \mathrm{d}_k \mathrm{d}_l X_{kl} \ldots &\equiv \tfrac{1}{2} \mathrm{d}_m \{\Lambda_{klm} X_{kl} \ldots\}, \end{aligned}\right\} \tag{58}$$

wobei die Größe $X_{kl}\ldots$ in k, l antisymmetrisch ist.

Schließlich folgt aus I (5), (7), (8), (13) und (52), wenn wir

$$\vartheta_l A_m = h^{\alpha m} h^{\mu l} \delta_\mu A_\alpha = h_{\alpha m} h^{\mu l} \delta_\mu A^\alpha \tag{59}$$

setzen, die Beziehung

$$\frac{\partial^\wedge A_m}{\partial s_l} = \vartheta_l A_m + \Gamma_{klm} A_k. \tag{60}$$

Für eine Parallelverschiebung des Vektors A_m gilt natürlich:

$$\frac{\partial^\wedge A_m}{\partial s_l} = 0, \tag{61}$$

---

* $h_{\alpha m}$, $h^{\alpha m}$ $g_{\alpha\beta}$ sind sowohl mit „∇“ als auch mit „D“ vertauschbar. Dies folgt aus I (11), II (5) und (47). $g_{\alpha\beta}$ sind bekanntlich auch mit den Riemannschen „δ“ vertauschbar, $h_{\alpha m}$, $h^{\alpha m}$ aber nicht! Vgl. I (14).

oder nach (60), (61):

$$\vartheta_l A_m = -\Gamma_{k\,l\,m} A_k. \tag{62}$$

Die Formeln (59), (60) können auch so geschrieben werden:

$$\vartheta A_m = h^{\alpha\,m}\,\delta_u A_\alpha\,dx^\mu = h_{\alpha\,m}\,\delta_\mu A^\alpha\,dx^\mu = dA_m - \Gamma_{k\,l\,m} A_k\,ds_l. \tag{63}$$

Fordern wir, daß die Übertragung des Vektors A_m nicht parallel wird, wohl aber die im Riemannschen Raume induzierte Übertragung, d. h.

$$\vartheta A_m = 0, \tag{64}$$

so gilt nach (63), (64) für die Änderung des Vektors A_m die Beziehung:

$$dA_m = \Gamma_{k\,l\,m} A_k\,ds_l, \tag{65}$$

oder auch:

$$\frac{\partial^\wedge A_m}{\partial s_l} = \Gamma_{k\,l\,m} A_k. \tag{66}$$

Aus (44), (52), (63) folgt:

$$(\vartheta_1 d_2 - \vartheta_2 d_1)\,s_m \equiv 0. \tag{67}$$

§ 7. Nun ist nach IV (1), (2) und (41), (45):

$$\begin{aligned} H\,dx^1\,dx^2\,dx^3\,dx^4 = k\,\{&\lambda\,\wedge_{k\,l\,m}\wedge_{k\,l\,m} + \mu\,\wedge_{k\,l\,m}\wedge_{k\,m\,l} \\ &+ \nu\,\wedge_m\wedge_m\}\,ds_1\,ds_2\,ds_3\,ds_4, \end{aligned} \tag{68}$$

was ja selbstverständlich ist, da die Größen $g_{\alpha\beta}$, $\wedge_{\alpha\,\beta}^{\cdot\,\cdot\,\nu}$ aus denen „H" gebildet ist, gegenüber einer gleichförmigen Drehung der Vierbeine invariant bleiben*. Aus (68) ersieht man, daß beide Darstellungen zu denselben Gleichungen zur Bestimmung der $h_{\alpha\,m}$-Größen führen. Deshalb sind wir berechtigt, vermittelst aller Formeln in § 5 und 6, die in den früheren Paragraphen gewonnenen Gleichungen einfach umzuschreiben.

Beispiele.

Gleichungen (30) nehmen die Form:

$$\mathrm{d}_r F_{m\,r} = F_m \tag{69}$$

an. Wir setzen:

$$\frac{\partial^\wedge h^{\nu\,l}}{\partial s_k} - \frac{\partial^\wedge h^{\nu\,k}}{\partial s_l} = h^\nu_{k\,l} \tag{70}$$

und nach (46):

$$\wedge_{k\,l\,m} = h^\nu_{k\,l}\,h_{\nu\,m}; \tag{71}$$

* Aus I, S. 721 Fußnote und (45) folgt, daß die $\wedge_{k\,l\,m}$ keine Drehinvariante sind, wohl aber die Größen:

$$\wedge_{k\,l\,m}\wedge_{k\,l\,m}, \qquad \wedge_{k\,l\,m}\wedge_{k\,m\,l}, \qquad \wedge_m\wedge_m.$$

ferner:

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{d}_r \Phi_r &= \Phi \\ \mathrm{d}_r \Psi_r &= \Psi \end{aligned}\right\} \tag{72}$$

Dann nehmen die Gleichungen V (19) die Form:

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{d}_r \mathrm{d}_r \Phi_m - (F_{m\,r} + {}^*F_{m\,r})\Phi_r - \mathrm{d}_m \Phi + (h^{\nu}_{m\,k} + {}^*h^{\nu}_{m\,k})\, h_{\nu r} \frac{\partial^{\wedge} \Phi_k}{\partial s_r} &= 0, \\ \mathrm{d}_r \mathrm{d}_r \Psi - (F_{m\,r} - {}^*F_{m\,r})\Psi_r - \mathrm{d}_m \Psi + (h^{\nu}_{m\,k} - {}^*h^{\nu}_{m\,k})\, h_{\nu r} \frac{\partial^{\wedge} \Psi_k}{\partial s_r} &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{73}$$

an. Eine genaue Vergleichung der Gleichungen V (19) und V (21) zeigt, daß es sich hier nur um eine Analogie zwischen den acht Wellengleichungen aus der einheitlichen Feldtheorie und den acht Dirac-Whittakerschen Wellengleichungen handelt und daß durch die Verschiedenheit der beiden Termgruppen V (26), (27) und V (28), (29), wie auch durch den Ersatz der Riemannschen „δ_μ" durch die Einsteinschen „∇_μ", die Distanz zwischen den beiden Arten von Gleichungen noch immer genügend groß geblieben ist.

Aus allen Ausführungen ersieht man, daß wir im Recht waren, als wir in I, S. 722 und IV die Einsteinwelt als eine nichtholonom-euklidische Welt und die einheitliche Feldtheorie als eine Verallgemeinerung der speziellen Relativitätstheorie in dieser Hinsicht aufgefaßt haben†.

§ 8. Um die Quantentheorie mit der einheitlichen Feldtheorie zu versöhnen, haben V. Fock und D. Iwanenko in einer Reihe von Abhandlungen versucht, in die Einsteinwelt außer den Vierbeinkomponenten noch die Komponenten eines Halbvektors (Ψ) einzuführen, die sich bei der Drehung des Vierbeins wie die Diracschen Ψ-Funktionen transformieren. Ich glaubte aber, daß die γ_m-Matrizien sich als Ergebnis der Reduktion mehrerer Gleichungen auf nur 4 Gleichungen herausstellen sollen. Ich habe daran gedacht, die Einsteinsche einheitliche Feldtheorie durch Hinzunahme der Whittakerschen Wellenvektoren P_m, Q_m zu ergänzen, so daß an Stelle der Gleichungen (10), (16) etwa davon abweichende, die Größen P_m, Q_m enthaltende Gleichungen auftreten und außerdem noch weitere Gleichungen für die P_m, Q_m hinzutreten, bin aber von dieser Idee bald abgekommen††. Denn derart ergänzte Gleichungen

† L. Civita hat diese Welt als eine Riemannsche mit eingebettetem orthogonalen Liniengitter betrachtet. Jedoch ist diese Einsicht völlig äquivalent der anderen. Der wesentliche Zug bleibt die Hypothese von der starren Bindung der Vierbeine in den verschiedenen Weltpunkten.

†† Vielmehr muß man versuchen, mit den vier „Komponenten" der Diracschen Ψ-Funktion auszukommen, indem man kovariante Differentiationsregeln für diese herleitet. Vgl. V. Fock, D. Iwanenko, C. R. **188**, 1476, 3. Juni 1929.

würden notwendig die Konstanten m_0, e, die auch in der Whittakerschen Theorie vorkommen, in sich enthalten. Letztere Konstanten sind aber verschieden für die verschiedenen Bausteine der Materie.

Ich glaube, daß die Weltkonstanten m_0; e sich als Ergebnis der Integration lauter Felddichten ergeben müssen. Ist doch auch der Ursprung von „h" (Planckschе Wirkungskonstante) von solchem Charakter! Ich habe versucht, die einheitliche Feldtheorie noch um eine Weltdimension zu erhöhen, um etwas mehr zu erhalten; die Ergebnisse aber waren für die Quantentheorie belanglos.

Nun zeigt eine Arbeit von K. Bollert*, daß die Diracschen Wellengleichungen aus der Mieschen Elektrodynamik hergeleitet werden können. Bekanntlich stellt die Weylsche Verallgemeinerung der Relativitätstheorie im Zusammenhang mit dem Hamiltonschen Prinzip den natürlichen Boden der Mieschen Theorie dar. Ob die Ergebnisse von K. Bollert nicht etwa einen Rückgang zu den schon verlassenen Positionen der allgemeineren Relativitätstheorien von H. Weyl und A. S. Eddington bedeuten würden? Wie wird sich aber das Problem der Einheitlichkeit von derartigen Standpunkten umgestalten? Aber selbst A. Einstein glaubt auf dem rechten Wege zu sein und ich denke, daß trotz aller Gründe zu einer Skeptik bezüglich des jetzigen Standes seiner Feldtheorie doch kein Anlaß vorhanden ist, die ihr zugrundeliegenden geometrischen Elemente zugunsten alter Konzeptionen zu verwerfen. Man muß nun auch die Quantentheorie in das Schema der einheitlichen Gesetzlichkeit eingliedern.

Sofia, Physikalisches Institut der Universität, den 20. Juli 1929.

* K. Bollert, ZS. f. Phys. **55**, 409, 1929.

Über die Photolyse der Lösungen von Schwefelwasserstoff in Hexan und in Wasser und über die Photolyse von Lösungen im allgemeinen.

Von **E. Warburg** und **W. Rump** in Charlottenburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. September 1929.)

Für H_2S-Lösungen ist im Gegensatz zu den früher untersuchten JH-Lösungen die elektrolytische Dissoziation des Photolyten zu vernachlässigen. H_2S-Lösungen in Hexan folgen dem Äquivalentgesetz, H_2S-Lösungen in Wasser aber nicht. Dieser Unterschied läßt sich darauf zurückführen, daß H_2S mit Hexan nicht reagiert, wohl aber mit Wasser.

1. Bezeichnungen: n molare Konzentration in Mol/Liter, φ' Mol des Photolyten, zersetzt durch Absorption von Strahlungsenergie gleich 1 gcal, abzüglich der im Lösungsmittel steckenbleibenden, durch die Lösung, φ Mol des Photolyten, zersetzt durch Absorption von Strahlungsenergie gleich 1 gcal, durch den Photolyten.

Wenn, wie zunächst anzunehmen, außer dem Photolyten kein Stoff in der Lösung sich befindet, so ist $\varphi' = \varphi$. Befinden sich in der Lösung außer dem Photolyten andere Strahlung absorbierende Stoffe, so ist $\varphi' < \varphi$. Unsere experimentellen Bestimmungen betreffen die Größe φ'. p beanspruchte Mol des Photolyten durch eine von ihm absorbierte Grammkalorie, also $1/p$ Valenzstrahlung, d. i. Strahlungsenergie in Grammkalorien, durch deren Absorption ein Mol des Photolyten beansprucht wird.

Es ist $p = \frac{\lambda_{(\mu)}}{28400}$, wo $\lambda_{(\mu)}$ die Wellenlänge in μ (Mikron) bedeutet:

q Dissoziationswärme, d. i. die Energie, welche zur Spaltung einer chemischen Verbindung verbraucht wird, in Grammkalorien pro Mol, z. B. $q_{Cl_2} = q$ cal verbraucht, um 1 Mol Cl_2 in 2 Cl zu spalten.

2. Wässerige Lösungen von Photolyten zeigen im allgemeinen gegenüber nicht wässerigen Lösungen in photochemischer Beziehung ein abnormes Verhalten, zu dessen Erklärung es nötig schien, Lösungen desselben Photolyten zu vergleichen. In einer früheren Arbeit* haben wir Lösungen von JH in Hexan und Wasser untersucht; das abnorme Verhalten der wässerigen Lösung rührt hier in erster Linie von der elektrolytischen Dissoziation her, der wahre Photolyt ist der undissoziierte JH.

* E. Warburg und W. Rump, ZS. f. Phys. **47**, 305, 1928.

Es schien weiter nötig, zu wissen, welche Besonderheiten wässerige Lösungen unabhängig von der elektrolytischen Dissoziation zeigen. Wir haben deshalb in der vorliegenden Arbeit Lösungen von Schwefelwasserstoff in Hexan und in Wasser untersucht, bei welchen die elektrolytische Dissoziation zu vernachlässigen ist.

3. Es gilt nämlich für schwache Elektrolyte das Gesetz

$$\text{Dissoziationskonstante } \delta = \frac{n^2\alpha^2}{n(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}\cdot n \cdots, \qquad (1)$$

wo n die molare Konzentration, α der Dissoziationskoeffizient, d. h. der dissoziierte Bruchteil der vorhandenen Molekeln, und δ von n unabhängig ist. Setzt man nach (1)

$$\left.\begin{aligned} \frac{\alpha^2}{1-\alpha} &= \frac{\delta}{n} = x, \\ \text{so folgt} \qquad \alpha &= -\frac{x}{2} + \sqrt{x + \tfrac{1}{2}x^2}. \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Mit wachsender Verdünnung, d. i. abnehmendem n, wächst α, also erhält man für den kleinsten vorkommenden Wert von n, d. i. für x_{max}, den größten vorkommenden Wert von α, α_{max}.

Nach Auerbach* ist für Lösungen von H_2S in Wasser bei 18°

$$\delta = 9{,}1 \,.\, 10^{-8}\,\text{Mol/Liter}, \qquad (3)$$

der kleinste bei den Versuchen mit wässerigen H_2S-Lösungen vorkommende Wert von n ist 0,01 Mol/Liter, also $x_{max} = 9{,}1 \,.\, 10^{-6}$, daher nach (2)

$$\alpha_{max} = 0{,}0029 \qquad (4)$$

kleiner als $^3/_{1000}$, daher zu vernachlässigen.

4. Es wird sich also um die Wirkung der Strahlung auf H_2S in Lösung handeln, in Gegenwart von O_2 wird hierbei H_2S oxydiert, O_2 ist deshalb von der Lösung sorgfältig fernzuhalten.

Bei der Bildung von 1 Mol H_2S-Gas aus Wasserstoffgas und festem Schwefel werden nun 4560 gcal frei, bei der Absorption von 1 Mol H_2S-Gas in Wasser 4740 gcal, bei der Bildung von H_2S in Wasser daher $4740 + 4560 = 9300$ gcal** und es ist hiernach

$$q_{H_2S,\,aq.} = 9300,$$

* F. Auerbach, ZS. f. phys. Chem. **49**, 223, 1904.

** Jul. Thomson, Therm.-chem. Untersuchungen **2**, 60—67, 1882.

d. i. nur ungefähr 8% der Valenzstrahlung $1/p = 112\,300$ gcal für die längste der benutzten Wellenlängen 0,253 μ. Für H_2S in Hexanlösung ist q vielleicht etwas größer, jedenfalls ist aber auch

$$q_{H_2S,\ \text{Hexan}} < 1/p.$$

Die photolytische Spaltung von H_2S in H_2 und S in Lösung von Wasser und Hexan durch die benutzten Wellenlängen ist daher energetisch möglich. Da nun in O_2-freien Lösungen von H_2S unter der Wirkung der Strahlung kolloidaler Schwefel und ein Gas auftritt, so nehmen wir an, daß photolytische Spaltung von H_2S in H_2 und S tatsächlich eintritt.

5. Herstellung von Lösungen verschiedener Konzentration n. Eine Lösung, die H_2S unter dem Drucke p absorbiert hat, enthält in 1 cm³ $\mathfrak{A}$ cm³ H_2S vom Drucke p und der Temperatur 0°, wenn $\mathfrak{A}$ den Bunsenschen Absorptionskoeffizienten des H_2S bei der Versuchstemperatur 20° bedeutet; im Liter $\frac{10^3 . \mathfrak{A} \frac{p}{p^0}}{V^0}$ Mol H_2S, wenn V^0 das normale Molvolumen 22 410 cm³ bedeutet, also

$$n = \frac{\mathfrak{A} . \frac{p}{p^0}}{22{,}41}. \tag{5}$$

Verschiedene Werte von n erhält man, indem man p variiert. Man füge zu γ cm³ Lösung, welche H_2S vom Normaldruck p^0 bei 20° absorbiert hat, so viel Lösungsmittel, daß das Volumen der Lösung Γ cm³ wird und bringe diese Lösung in ein Gefäß, welches über der Lösung einen Gasraum von v cm³ enthält, wobei man den Gesamtdruck im Gasraum durch Zufügen von CO_2 immer auf Atmosphärendruck bringt. Ist dann p der Partialdruck des H_2S im Gasraum, so ist, da $1 + 0{,}00366 . 20 = 1{,}073$:

$$\Gamma . \frac{p}{p^0} . \mathfrak{A} + \frac{v}{1{,}073} . \frac{p}{p^0} = \left(\Gamma \mathfrak{A} + \frac{v}{1{,}073}\right) \frac{p}{p^0} = \gamma . \mathfrak{A}$$

und daraus

$$\frac{p}{p^0} = \frac{\gamma \mathfrak{A}}{\Gamma \mathfrak{A} + \frac{v}{1{,}073}} \tag{6}$$

und nach (5)

$$n = \frac{\gamma . \mathfrak{A}^2}{22{,}41 \left(\Gamma \mathfrak{A} + \frac{v}{1{,}073}\right)}. \tag{7}$$

Den größten Wert von n erhält man für $p = p^0$.

I. Lösungen von H_2S in Hexan. Nach Messungen von Rump ist für H_2S in Hexan $\mathfrak{A}^* = 5{,}631$ bei 20^0

1. $p = p^0$. (Nach (5)

$$n = \frac{5{,}631}{22{,}41}, \qquad n = 0{,}251.$$

2. $\gamma = 15$, $\Gamma = 25$, $v = 17$, $\Gamma\mathfrak{A} + \frac{v}{1{,}073} = 140{,}8 + 15{,}8 = 156{,}6$. Nach (7)

$$n = \frac{15\,(5{,}631)^2}{22{,}41 \cdot 156{,}6} = 0{,}1355,$$

3. $\gamma = 5$, $\Gamma = 25$, $v = 17$, $n = \frac{0{,}1355}{3} = 0{,}0452$.

II. Lösungen von H_2S in Wasser. Nach Winkler

$$\mathfrak{A} = 2{,}582$$

1. $p = p^0$. Nach (5)

$$n = \frac{2{,}582}{22{,}41} = 0{,}1152.$$

2. $\gamma = 10$, $\Gamma = 25$, $v = 17{,}3$, $\frac{v}{1{,}073} = 16{,}1$, $\Gamma\mathfrak{A} + \frac{v}{1{,}073} = 64{,}55 + 16{,}1 = 80{,}65$. Nach (7)

$$n = \frac{10 \cdot (2{,}582)^2}{22{,}41 \cdot 80{,}65} = 0{,}0369.$$

Die unter I. und II. angegebenen Werte von n wurden bei den Versuchen benutzt.

6. Die zersetzte Menge des H_2S bestimmten wir nach dem Vorgang und auf den Rat von O. Warburg** durch Druckmessung. Den benutzten Apparat zeigt die schematische Fig. 1.

G ist das Versuchsgefäß aus Quarzglas, verschlossen durch aufgeschmolzene Quarzglasplatten. Es enthält im unteren Teile die zu bestrahlende H_2S-Lösung vom Volumen v_f. Über der Lösung befindet sich der Gasraum vom Volumen v_g. G' ist das Kompensationsgefäß, enthaltend unten Lösung, darüber Gas vom Volumen v'_g. G' und G sind den Dimensionen nach möglichst gleich gebaut. Zwischen die Gasräume von G und G' ist das U-förmige Manometerrohr M gelegt; als Manometerflüssigkeit

---

* Bestimmt durch Zufügen einer bestimmten Menge mit H_2S gesättigten Hexans zu einer bestimmten Menge $^1/_{10}$ n Jodlösung, Schütteln dieser Mischung und Rücktitration des überschüssigen Jods mit $^1/_{10}$ n $Na_2S_2O_3$-Lösung.

** O. Warburg, Über den Stoffwechsel der Tumoren. Berlin, Julius Springer, 1926.

dient die leicht bewegliche Capronsäure*. Die Gasräume G und G' können durch Öffnen des Hahnes H_1 miteinander und durch Öffnen von H_2 mit der Atmosphäre in Verbindung gesetzt werden. Ferner ist eine Einrichtung getroffen, vermöge deren das Versuchsgefäß geschüttelt werden kann (Fig. 1 bei S)**.

Zuerst kommt der Apparat in einen mit Wasser gefüllten Thermostaten, in welchem eine gleichmäßige, bis auf einige hundertstel Grad konstante Temperatur aufrechterhalten wird. G und G' werden dabei, indem der Hahn H_1 geöffnet ist, in Verbindung gehalten, und durch kurzes Öffnen von H_2 wird ein Überdruck herausgelassen. Man wartet unter Schütteln, bis anzunehmen ist, daß die Drucke in G und G' sich völlig ausgeglichen und die Gasgemische in G und G' gleiche Zusammensetzung haben. Nun wird der Hahn H_1 geschlossen, wobei das Manometer einsteht und unter fortwährendem Schütteln einstehend bleiben muß. Man nimmt alsdann den Apparat aus dem Thermostaten heraus und bestrahlt die Lösung im Versuchsgefäß G eine passende Zeit lang, wobei gelöster H_2S zersetzt wird und infolge davon H_2 in den Gasraum von G gelangt. Man bringt hierauf den Apparat in den Thermostaten zurück; hat der Apparat die Temperatur des Thermostaten angenommen, so zeigt sich am Manometer ein Ausschlag h und es handelt sich darum, die zersetzten Mol m von H_2S aus h zu berechnen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß von dem gebildeten Wasserstoff nur ein

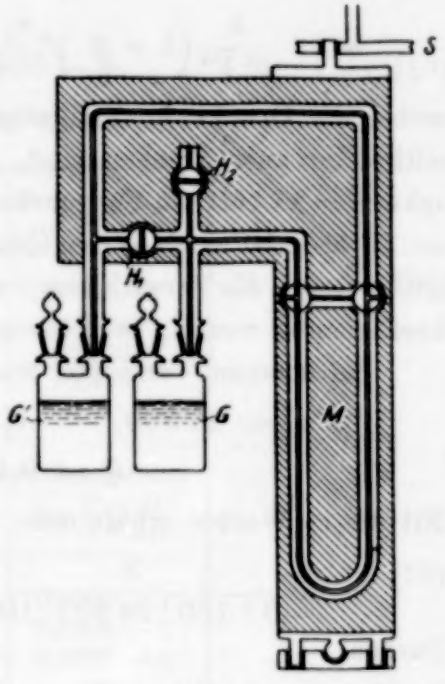


Fig. 1.

* O. Warburg, l. c., S. 3.

** Durch das Schütteln wird der photolysierte Teil der Lösung mit dem nicht photolysierten Teil gemischt und dadurch die Lösung nahezu von der ursprünglichen, durch die Photolyse nur wenig veränderten Beschaffenheit erhalten; ohne solche Mischung wird die photochemische Wirkung der Strahlung bedeutend kleiner (Warburg und Rump, l. c., S. 306, § 3). Ferner sorgt das Schütteln dafür, daß der aus H_2S photolytisch ausgeschiedene Schwefel sich nicht auf der Quarzplatte, an welcher die Strahlung eintritt, absetzt, wobei er eine bedeutende Strahlungsabsorption ausüben würde; indem er durch das Schütteln in der Lösung als feine Suspension verteilt wird, bringt er nur eine unbedeutende Strahlungsabsorption hervor.

Teil in den Gasraum von G gelangt, in diesem einen H_2-Druck Δp_{H_2} hervorbringend, während der andere Teil in der Lösung absorbiert bleibt; ferner ist zu berücksichtigen, daß durch den Manometerausschlag der Gasraum in G vergrößert, in G' verkleinert wird, wodurch in G eine Druckabnahme Δ, in G' eine Druckzunahme Δ' entsteht und es ist

$$h = \Delta p_{H_2} - \Delta - \Delta'. \tag{8}$$

Δ und Δ' hält man klein, indem man ein enges Manometerrohr benutzt. Die Beziehung zwischen m und h ist von O. Warburg entwickelt*, für unsere Versuche kann man mit hinreichender Annäherung setzen

$$m = \frac{h}{p^0 V^0}\left(1 + Q \cdot p^0 \frac{v_g + v_g'}{2 v_g \cdot v_g'}\right)\left(\frac{v_g}{1 + 0{,}00366\, t} + \mathfrak{A}_{H_2} \cdot v_f\right), \tag{9}$$

wobei die Drucke in Millimeter Capronsäure, die Volumina in Kubikmillimeter auszudrücken sind. Es bedeutet p^0 den Druck einer Atmosphäre $= 11\,160$ mm Capronsäure bei 16^0**, V^0 das normale Molvolumen $= 22\,410 \cdot 10^3$ mm^3, Q den Querschnitt des Manometerrohres in Quadratmillimeter, t die Versuchstemperatur, $\mathfrak{A}_{H_2}$ den Bunsenschen Absorptionskoeffizienten von H_2 im Lösungsmittel.

Bei unseren Versuchen war

$$v_g = 17\,390, \qquad v_g' = 17\,112, \qquad v_f = 25\,000,$$
$$Q = 0{,}137, \qquad t = 20^0.$$

Mit diesen Werten erhält man

$$m = \frac{h}{11\,160 \cdot 24\,401 \cdot 10^3} \cdot 1{,}0907 \cdot \left(\frac{17\,390}{1{,}073} + \mathfrak{A}_{H_2} \cdot 25\,000\right).$$

Daraus

für Lösungen in Hexan ($\mathfrak{A}_{H_2} = 0{,}0923$) $m = h$. num. log $0{,}9073 - 8$, (10)

für Lösungen in Wasser ($\mathfrak{A}_{H_2} = 0{,}0182$) $m = h$. num. log $0{,}8616 - 8$. (11)

7. Bestimmung von E_1. Im folgenden werden der Kürze halber acht Abhandlungen (I bis VIII) von E. Warburg über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in den Berliner Akademieberichten von 1911 bis 1918 zitiert.

Die von dem Photolyten in der Sekunde absorbierte Strahlung E_1 in Grammkalorien wurde wieder bolometrisch gemessen und ergibt sich durch Benutzung der Gleichungen (1) und (2) bei Warburg und Rump***. Da aber die die Zersetzungszelle G schließende Quarzglas-

* O. Warburg, l. c., S. 8ff.
** O. Warburg, l. c., S. 3.
*** ZS. f. Phys. **47**, 308 und 309, 1928.

platte, an welcher die Strahlung eintritt (§ 6), ein anderes Absorptionsvermögen (A) hat als die das Bolometergehäuse schließende Platte aus Bergkristall (A_0), so tritt in dem Ausdruck für E_1 der Faktor $\frac{(1-A)}{(1-A_0)}$ hinzu; ferner nach IV, § 46 der Faktor D/D_0, da der Widerstand $G+Z$ des Galvanometerzweiges bei den Versuchen ein anderer war als bei der Eichung (30 Ω). So ergibt sich

$$E_1 = 1{,}05\,H \cdot \frac{1-A}{1-A_0}\,\frac{D}{D^0} \cdot A_s \cdot \frac{\alpha}{\alpha_0+\alpha} \cdot \frac{a_\lambda}{s_n}. \tag{12}$$

Nach der Bolometereichung war

$$\log 1{,}05\,H = 0{,}1628 - 4, \tag{13}$$

nach den Widerständen der bolometrischen Anordnung

$G+Z$ Ω	D	$\log \frac{D}{D_0}$
30	1 949 540	—
50	2 366 100	0,0841
100	3 407 500	0,2425
200	5 490 300	0,4497

(14)

Endlich nach Messungen

$\lambda_{(\mu)}$	$\frac{(1-A)}{(1-A_0)}$	$\log \frac{(1-A)}{(1-A_0)}$
0,207	0,723	0,8590 — 1
0,222	0,792	0,8986 — 1
0,253	0,799	0,9026 — 1

(15)

Es bedeutet A_s den Bruchteil der auf die Lösung fallenden Strahlung, welcher von der Lösung absorbiert wird, a_λ den Galvanometerausschlag, welchen die auf die Zelle fallende Strahlung, wenn sie bei ausgeschalteter Zelle das Bolometer trifft, bei der Empfindlichkeit s_n hervorbringt, s_n die Empfindlichkeit der bolometrischen Anordnung definiert durch den Galvanometerausschlag, welcher durch Zuschalten von 0,1 Ω in einem bestimmten Brückenzweig entsteht.

Über die Bedeutung von $\frac{\alpha}{(a_0+\alpha)}$ siehe § 8.

8. Bestimmung des Absorptionskoeffizienten. a) Für Lösungen. Die Lösung ist in planparalleler Schicht mit Strahlenweg von d cm bei senkrechter Inzidenz in einem Gefäß enthalten, durch welches hindurch man die Strahlung auf das Bolometer sendet; der hierbei erhaltene

Galvanometerausschlag werde a_{voll} genannt. Vorher hat man dasselbe mit dem leeren Gefäß gemacht und dabei einen Ausschlag erhalten, der a_{leer} genannt werde. Es gilt dann für die Absorption A

$$1 - A = \frac{a_{\text{voll}}}{(1{,}05)^2\, a_{\text{leer}}}. \tag{16}$$

Ferner gilt nach VIII, S. 1240, Gleichung (10), für den Absorptionskoeffizienten (α)

$$(\alpha) = -\frac{\log (1 - A)}{d \log e}. \tag{17}$$

Enthielt das Gefäß das Lösungsmittel, so ist $(\alpha) = \alpha^0 =$ dem Absorptionskoeffizienten des Lösungsmittels. Enthielt das Gefäß die Lösung, so ist $(\alpha) = \alpha^0 + \alpha$, wo $\alpha =$ dem Absorptionskoeffizienten des gelösten Stoffes.

b) Für den gelösten Stoff. Enthält das Gefäß das Lösungsmittel, so sei a_{voll} durch a^0_{voll} bezeichnet. Es ist dann

$$\alpha = \frac{1}{d \log e} \log \frac{a^0_{\text{voll}}}{a_{\text{voll}}}. \tag{18}$$

9. Photochemisches Verhalten der H_2S-Lösungen in Hexan. Von den benutzten Wellenlängen werden 0,207 und 0,222 nur so schwach von Hexan absorbiert, daß bei den benutzten H_2S Konzentrationen α_0 klein gegen α ist, 0,253 μ aber so stark, daß genauere φ'-Bestimmungen für H_2S-Lösungen in Hexan mit dieser Wellenlänge nicht zu machen sind. Wir betrachten daher zuerst das Verhalten der Wellenlängen 0,207 und 0,222. Für diese ergibt sich nahezu $\varphi' = p$, unabhängig von der Konzentration. Zwei Versuchsreihen (I und II) darüber seien ausführlich wiedergegeben.

Der Strahlenweg in der Zersetzungszelle betrug 2 cm; hierbei war die Absorption der Strahlung in der Lösung stets vollständig ($A_s = 1$). Folgende Absorptionskoeffizienten wurden nach den in § 8 angegebenen Methoden ermittelt:

n	$\lambda = 0{,}207$, $\alpha_0 = 2{,}5$		$\lambda = 0{,}222$, $\alpha_0 = 1{,}8$	
	α	$\frac{\alpha}{(\alpha_0 + \alpha)}$	α	$\frac{\alpha}{(\alpha_0 + \alpha)}$
0,251	197	0,987	91,8	0,981
0,1355	123	0,980	53,5	0,967
0,0452	39,7	0,94	10,9	0,858

α_0 ist zwar für verschiedene Hexanproben verschieden, aber hier so klein gegen α, daß ein Mittelwert zur Berechnung von $\frac{\alpha}{(\alpha_0 + \alpha)}$ angewandt werden kann.

I. $n = 0{,}251$, $\lambda = 0{,}207$, $p \cdot 10^5 = 0{,}729$,

$G + Z = 50\,\Omega$, nach (14) $\log \frac{D}{D_0} = 0{,}0841$,

$\log \frac{1 - A}{1 - A_0}$ nach (15) $0{,}8590 - 1$,

$A_s = 1$, $\frac{\alpha}{(\alpha_0 + \alpha)} = 0{,}987$, $\log 0{,}987 = 0{,}9943 - 1$.

Setzt man diese Werte in (12) ein, so ergibt sich

$$E_1 t = \frac{a_\lambda}{s_n} \cdot t \cdot \text{num. log } 0{,}1005 - 4.$$

Hierunter folgen nun für vier Versuche die Werte von a_λ, s_n, t und h mit der Berechnung von φ' unter Benutzung von (10):

Nr.	a_λ	s_n	t'	h (mm)	log m	log $E_1 t$	log φ'	$\varphi' \cdot 10^5$	φ'/p	$\overline{\varphi'/p}$
1	22,0	87,5	20	3,4	0,4405 — 7	0,5801 — 2	0,8604 — 6	0,725	1,00	0,95
2	92,4	88,5	10	6,8	0,4415 — 7	0,8975 — 2	0,8440 — 6	0,698	0,96	
3	87,3	88,5	10	6,0	0,6872 — 7	0,8728 — 2	0,8444 — 6	0,652	0,89	
4	83,6	88,5	10	6,0	0,6876 — 7	0,8530 — 2	0,8346 — 6	0,683	0,94	

II. $n = 0{,}0452$, $\lambda = 0{,}222$, $p \cdot 10^5 = 0{,}782$,

$G + Z = 200\,\Omega$, nach (14) $\log \frac{D}{D_0} = 0{,}4497$,

$\log \frac{1 - A}{1 - A_0}$ nach (15) $0{,}8986 - 1$,

$A_s = 1$, $\frac{\alpha}{(\alpha_0 + \alpha)} = 0{,}858$, $\log 0{,}858 = 0{,}9336 - 1$.

Setzt man diese Werte in (12) ein, so ergibt sich

$$E_1 t = \frac{a_\lambda}{s_n} \cdot t \cdot \text{num. log } 0{,}4447 - 4.$$

Hierunter folgen, wie unter I, für vier Versuche die Daten und die Berechnung.

Nr.	a_λ	s_n	t'	h mm	log m	log $E_1 t$	log φ'	$\varphi' \cdot 10^5$	φ'/p	$\overline{\varphi' p}$
1	98,3	89,5	3	4,6	0,5718 — 7	0,7408 — 2	0,0310 — 6	0,678	0,87	0,92
2	105,0	89,5	3	6,0	0,6872 — 7	0,7696 — 2	0,9178 — 6	0,828	1,06	
3	85,1	86,5	5	7,0	0,7541 — 7	0,9147 — 2	0,8394 — 6	0,691	0,88	
4	92,8	86,5	5	7,3	0,7723 — 7	0,9524 — 2	0,8199 — 6	0,661	0,85	

Sämtliche Bestimmungen von φ'/p für H_2S-Lösungen in Hexan mit $\lambda = 0{,}207$ und $0{,}222$ sind hier den Ergebnissen nach zusammengestellt.

n	$\lambda = 0{,}207$, $p \cdot 10^5 = 0{,}729$		$\lambda = 0{,}22$, $p \cdot 10^5 = 0{,}782$	
	φ'/p	Mittel	φ'/p	Mittel
0,251	1,00, 0,96, 0,89, 0,94	0,95	1,06, 0,89, 0,87, 0,99	0,95
0,1355	0,87, 1,00,	0,94	1,01, 0,92, 1,02, 0,94	0,97
0,0452	1,00, 0,94, 0,88, 1,23	1,01	0,87, 1,06, 0,88, 0,85	0,92
		Mittel 0,97		Mittel 0,95

Generalmittel **0,96.**

Wir haben auch Versuche mit $\lambda = 0{,}253\,\mu$ gemacht. Absorptionsversuche nach den Methoden des § 8 ergaben, indem der Strahlenweg $d = 2$ cm war,

n	A_s	α	$\alpha_0 + \alpha$	$\frac{\alpha}{(\alpha_0 + \alpha)}$	α_0 ber. aus $\alpha_0 + \alpha$ und α
0,251	0,877	0,636	1,047	0,608	0,411
0,1355	0,815	0,425	0,842	0,517	0,407
0,0452	0,750	0,282	0,693	0,407	0,411

α_0 ist hier von derselben Größenordnung wie α.

Mittels dieser Werte von A_s und $\frac{\alpha}{(\alpha_0 + \alpha)}$ erhält man E_1 nach (12), m aus h nach (10) und folgende Werte für φ'/p ($p \cdot 10^5 = 0{,}891$):

n 0,251, 0,1355, 0,0452,

φ'/p 1,17, 0,70, 1,00. Mittel 0,96.

Im Mittel ergab sich also auch für 0,253 φ'/p nahe gleich 1.

10. Photochemisches Verhalten der H_2S-Lösungen in Wasser. Wasser absorbiert die benutzten Wellenlängen 0,207, 0,222, 0,253 so wenig, daß $\alpha_0 = 0$, $\alpha/(\alpha_0 + \alpha) = 1$ zu setzen ist. Es wurden Lösungen von den Konzentrationen $n = 0{,}115$ und 0,0369 untersucht (§ 5).

I. $n = 0{,}115$, $\lambda = 0{,}207$, $p \cdot 10^5 = 0{,}729$.

$G + Z = 50\,\Omega$, $\log \frac{D}{D_0} = 0{,}0841$, $\log \frac{1 - A}{1 - A_0} = 0{,}8590 - 1$, $A_s = 1$,

$\alpha/(\alpha_0 + \alpha) = 1$. Daraus nach (12) $E_1 t = \frac{a\lambda}{s_n} \cdot t \cdot$ num. log 0,1059—4. Ferner nach (11) $m = h$. num. log 0,8616—8.

Nr.	a_λ	s_n	t'	h (mm)	log m	log $E_1 t$	log φ'	$\varphi' \cdot 10^5$	φ'/p	$\overline{\varphi' p}$
1	96,0	86	10	4,0	0,4693—7	0,9417—2	0,5226—6	0,333	0,46	0,43
2	89,9	86	10	3,4	0,3937—7	0,9034—2	0,4903—6	0,309	0,42	
3	62,6	86,8	15	3,4	0,3937—7	0,9197—2	0,4800—6	0,302	0,41	
4	62,1	86,5	15	3,6	0,4185—7	0,9162—2	0,5023—6	0,318	0,44	

II. $n = 0{,}0369$, $\lambda = 0{,}207$, $p \cdot 10^5 = 0{,}729$.

Die folgenden Zeilen wie unter I.

Nr.	a_λ	s_n	t'	h (mm)	log m	log $E_1 t$	log φ'	$\varphi' \cdot 10^5$	φ'/p	$\overline{\varphi'/p}$
1	71,4	85,5	15	3,6	0,4179—7	0,9815—2	0,4364—6	0,273	0,37	0,38
2	68,9	85,5	15	3,5	0,4057—7	0,9663—2	0,4394—6	0,275	0,38	
3	63,0	85,5	15	3,3	0,3801—7	0,9274—2	0,4527—6	0,284	0,39	
4	65,3	85,5	15	3,4	0,3931—7	0,9430—2	0,4501—6	0,282	0,39	

III. $n = 0{,}115$, $\lambda = 0{,}222$, $p \cdot 10^5 = 0{,}782$.

$G + Z = 200\ \Omega$, $\log \frac{D}{D_0} = 0{,}4497$, $\log \frac{1-A}{1-A_0} = 0{,}8986-1$, $A_s = 1$.

Daraus nach (12) $E_1 t = \frac{a_\lambda}{s_n} \cdot t \cdot$ num. log $0{,}511-4$.

Nr.	a_λ	s_n	t'	h (mm)	log m	log $E_1 t$	log φ'	$\varphi' \cdot 10^5$	φ'/p	$\overline{\varphi'/p}$
1	130,7	86,0	5	5,8	0,6250—7	0,1700—1	0,4550—6	0,285	0,36	0,31
2	138,2	86,0	5	6,0	0,6498—7	0,2942—1	0,3456—6	0,221	0,28	
3	147,0	86,0	5,1	5,8	0,6250—7	0,2796—1	0,3454—6	0,222	0,28	
4	163,6	86,5	5	6,0	0,6498—7	0,2650—1	0,3748—6	0,237	0,30	
5	176,7	86,5	5	6,6	0,6817—7	0,2984—1	0,3827—6	0,241	0,31	
6	134,6	86,0	5	5,3	0,5859—7	0,1928—1	0,3931—6	0,247	0,32	
7	144,1	86,0	5	5,6	0,6098—7	0,2124—1	0,3974—6	0,250	0,32	

IV. $n = 0{,}0369$, $\lambda = 0{,}222$, $p \cdot 10^5 = 0{,}782$.

Die folgenden Zeilen wie unter III.

Nr.	a_λ	s_n	t'	h (mm)	log m	log $E_1 t$	log φ'	$\varphi' \cdot 10^5$	φ'/p	$\overline{\varphi' p}$
1	116,7	86,0	5	4,0	0,4637—7	0,3208—1	0,3429—6	0,221	0,28	0,31
2	138,2	86,0	5	5,6	0,6098—7	0,1942—1	0,4156—6	0,260	0,33	
3	151,8	86,0	5	6,1	0,6469—7	0,2350—1	0,4112—6	0,258	0,33	

V. $n = 0{,}115$, $\lambda = 0{,}253$, $p \cdot 10^5 = 0{,}891$.

$G + Z = 100\ \Omega$, $\log \frac{D}{D_0} = 0{,}2425$, $\log \frac{1-A}{1-A_0} = 0{,}9026-1$, $A_s = 0{,}697$.

Daraus nach (13) $E_1 t = \frac{a_\lambda t}{s_n} \cdot$ num. log $0{,}1510-4$.

Nr.	a_λ	s_n	t'	h (mm)	log m	log $E_1 t$	log φ'	$\varphi' \cdot 10^5$	φ'/p	$\overline{\varphi'/p}$
1	115,3	86,5	15	4,7	0,5337—7	0,2300—1	0,3037—6	0,201	0,23	0,23
2	114,9	86,5	15	4,8	0,5428—7	0,2285—1	0,3143—6	0,206	0,23	
3	106,0	86,5	15	4,5	0,5148—7	0,1935—1	0,3213—6	0,210	0,24	

VI. $n = 0{,}0369$, $\lambda = 0{,}253$, $p \cdot 10^5 = 0{,}891$.

$G + Z = 100\,\Omega$, $\log \frac{D}{D_0} = 0{,}2425$, $\log \frac{1-A}{1-A_0} = 0{,}9026-1$, $A_s = 0{,}4365$.

Daraus nach (13) $E_1 t = \frac{a_\lambda t}{s_n} \cdot$ num. log $0{,}9479-5$.

Nr.	a_λ	s_n	t'	h (mm)	log m	log $E_1 t$	log φ'	$\varphi' \cdot 10^5$	φ'/p	$\overline{\varphi'/p}$
1	93,7	85,5	20	3,1	0,3530—7	0,0668—1	0,2862—6	0,193	0,22	0,21
2	98,0	85,5	20	3,2	0,3668—7	0,0863—1	0,2805—6	0,191	0,21	
3	98,1	85,5	20	3,0	0,3387—7	0,0868—1	0,2519—6	0,179	0,20	

Sämtliche Bestimmungen von φ' und φ'/p für H_2S-Lösungen in Wasser sind hierunter zusammengestellt.

n	$\lambda = 0{,}207$, $p \cdot 10^5 = 0{,}729$		$\lambda = 0{,}222$, $p \cdot 10^5 = 0{,}782$		$\lambda = 0{,}253$, $p \cdot 10^5 = 0{,}891$	
	$\varphi' \cdot 10^5$	φ'/p	$\varphi' \cdot 10^5$	φ'/p	$\varphi' \cdot 10^5$	φ'/p
0,115	0,316	0,43	0,248	0,32	0,207	0,23
0,0369	0,248	0,32	0,246	0,31	0,187	0,21

11. Theorie. Das photochemische Verhalten der Lösungen von H_2S in Hexan und in Wasser kann man erklären durch die Annahme, daß zwischen dem H_2S und dem Lösungsmittel eine Reaktion nicht stattfindet für Hexan, wohl aber für Wasser.

Betrachten wir zuerst den Fall des Hexans. Da dasselbe nach Annahme mit H_2S nicht reagiert, so kommt in die Lösung außer dem H_2S kein Stoff hinein, es ist dann nach § 1 $\varphi' = \varphi$, und wenn alle beanspruchten H_2S-Molekeln zerfallen, d. h. $\varphi = p$, so ist auch $\varphi' = p$, wie beobachtet. Für die wässerigen Lösungen hat sich dagegen $\varphi' = 0{,}2 - 0{,}3\,p$ ergeben. Dies könnte prinzipiell daher rühren, daß der photolysierte H_2S sich teilweise zurückbildet. Indessen findet eine solche Rückbildung in den Hexanlösungen ja nicht statt, und ein Unterschied in dem diesbezüglichen Verhalten der Lösungen in Hexan und Wasser ist wenig wahrscheinlich. Wir haben gleichwohl versucht, ob sich eine Rückbildung in wässeriger Lösung nachweisen läßt, und zwar zuerst eine Rückbildung von selbst. Dazu wurde die mit dem Manometer verbundene Zersetzungszelle in den Thermostaten eingebaut, am Manometer die Spaltung des H_2S durch Bestrahlung beobachtet und darauf die Strahlung abgeschnitten, ein Rückgang des Manometers, d. h. eine Rückbildung von H_2S wurde hierbei nicht beobachtet; freilich würde uns eine Rückbildung unmittelbar nach der Spaltung bei diesem Versuch entgangen sein.

Um ferner eine etwaige Rückbildung durch Bestrahlung zu untersuchen, bestrahlten wir eine Suspension von fein verteiltem Schwefel in Wasser bei Gegenwart von Wasserstoff; das mit dem Apparat verbundene Manometer zeigte aber keine Bildung von H_2S an. Hierbei ist allerdings zu bedenken, daß der Schwefel bei diesem Versuch viel weniger fein verteilt war als bei dem photochemischen Versuch, wo er aus dem photolysierten H_2S stammte. Andererseits spricht gegen Rückbildung die Tatsache, daß bei dem photochemischen Versuch φ' nur wenig kleiner gefunden wurde, wenn der Wasserstoffdruck auf $^1/_2$ Atmosphäre gebracht wurde, während doch eine etwaige Rückbildung hierdurch sehr bedeutend hätte befördert werden müssen.

Auf Grund des Vorstehenden sehen wir von der Annahme einer Rückbildung des photolysierten H_2S als unwahrscheinlich — wenn auch nicht völlig ausgeschlossen — ab. Dagegen kommen nach der gemachten Annahme Reaktionsprodukte x zwischen H_2S und Wasser in die Lösung hinein, und es läßt sich leicht verstehen, wie dies zu dem beobachteten Verhalten der wässerigen Lösung führen kann. Man kann dafür z. B. die Annahme machen, daß die erwähnten Reaktionsprodukte zwar Strahlung absorbieren, aber nicht photolysiert werden, wenigstens nicht unter Bildung von Wasserstoff. Nach § 1 wird dann $\varphi' < \varphi$, also $\varphi' < p$, wie beobachtet. Da aber die Reaktionsprodukte x weder nach Art, noch nach Menge, noch bezüglich der Wirkung bekannt sind, welche von der Strahlung auf sie ausgeübt wird, so kann man bestimmte Angaben über den wirklichen Vorgang nicht machen, auch kann man nicht ermitteln, welcher Betrag an Strahlungsenergie von H_2S absorbiert wird, also nicht aus der einfallenden Strahlungsenergie die photochemische Wirkung berechnen.

Nach der Tabelle am Schluß des § 10 nimmt in den wässerigen H_2S-Lösungen wie in allen untersuchten wässerigen Lösungen φ entgegen dem Äquivalentgesetz mit wachsender Wellenlänge ab. Bei der Wirkung der Strahlung auf das Gemisch gelöster Stoffe in wässerigen Lösungen scheint es daher nicht nur auf die Zahl, sondern auch auf die Art der in der Strahlung enthaltenen Quanten anzukommen. Bei den elektrolytisch dissoziierenden wässerigen Lösungen von JH ist der Photolyt wahrscheinlich der undissoziierte JH*, und es ist anzunehmen, daß dieser sich ähnlich wie H_2S verhält.

12. Die gegebene Theorie fußt auf der Annahme, daß in wässerigen Lösungen eine Reaktion zwischen H_2S und dem Lösungsmittel stattfindet, und es fragt sich, ob diese Annahme sich anderweitig begründen läßt.

* E. Warburg und W. Rump, ZS. f. Phys. **47**, 319, § 22, 1928.

Nach Hantzsch und Vagt* zeigt Wasser auch in bezug auf die Teilung mancher Stoffe zwischen ihm und anderen Lösungsmitteln ein abnormes Verhalten, das nach den genannten Autoren auf Hydratbildung beruht, und man könnte daran denken, das abnorme Verhalten des Wassers bei der Photolyse der wässerigen H_2S-Lösungen ebenfalls auf Hydratbildung zurückzuführen. Indessen nimmt nach Hantzsch und Vagt die Hydratbildung mit steigender Temperatur ab, ist nämlich beim Gefrierpunkt des Wassers am größten und beim Siedepunkt fast verschwindend, während wir zwischen 2,5° und 40° keine Änderung der φ'-Werte gefunden haben.

13. Wenn H_2S mit Wasser reagiert, mit Hexan aber nicht, so ist zu erwarten, daß die Absorptionskoeffizienten α_n des H_2S in wässerigen Lösungen andere Werte haben als in Hexanlösungen. Die folgenden Versuche zeigen, inwieweit dies für $\lambda = 0{,}207$ und 0,222 der Fall ist.

	$\lambda = 0{,}207$				$\lambda = 0{,}222$			
	H_2S in Hexan		H_2S in Wasser		H_2S in Hexan		H_2S in Wasser	
n	0,236	0,045	0,115	0,0369	0,117	0,036	0,115	0,0369
α_n	124	39,9	88,2	24,8	41	15,8	29,6	9,74
α_n/n	912	887	767	672	350	439	257	264
$\overline{\alpha_n/n}$	900		720		395		260	
	$\frac{\overline{\alpha_n/n}\ \text{Wasser}}{\text{Hexan}} = \frac{720}{900} = 0{,}80$				$\frac{\overline{\alpha_n/n}\ \text{Wasser}}{\text{Hexan}} = \frac{260}{395} = 0{,}66$			

H_2S absorbiert also die Wellenlänge 0,207 und 0,222 stärker, wenn es in Hexan, als wenn es in Wasser gelöst ist, der Unterschied ist freilich nicht groß.

Versuche mit $\lambda = 0{,}253$ verliefen wenig befriedigend, indem die Werte α_n/n für dasselbe Lösungsmittel starke Abweichungen zeigten.

	$\lambda = 0{,}253$			
	H_2S in Hexan		H_2S in Wasser	
n	0,117	0,036	0,115	0,0369
α_n	0,479	0,082	0,822	0,483
α_n/n	4,09	2,28	7,15	13,1
$\overline{\alpha_n/n}$	3,19		10,13	
	$\frac{\overline{\alpha_n/n}\ \text{Wasser}}{\text{Hexan}} = \frac{10{,}13}{3{,}19} = 3{,}18$			

* A. Hantzsch und Aug. Vagt, ZS. f. phys. Chem. **38**, 705, 1901.

So viel läßt sich jedenfalls schließen und wird auch durch andere Versuche bestätigt, daß $\lambda = 0{,}253$ von H_2S in wässeriger Lösung stärker als in Hexanlösung absorbiert wird.

14. Über die Photolyse der Lösungen im allgemeinen. Aus unseren diesbezüglichen Versuchen, die wir hiermit abschließen, glauben wir folgende allgemeine Schlüsse ziehen zu dürfen: Bezüglich ihres photochemischen Verhaltens sind zwei Klassen von Lösungen zu unterscheiden. In die erste Klasse gehören die Lösungen, bei welchen wie beim Hexan eine Reaktion zwischen dem Photolyten und dem Lösungsmittel nicht stattfindet. In der Lösung befindet sich dann nur der Photolyt, und die Absorption der Lösung abzüglich der des Lösungsmittels ist gleich der Absorption des Photolyten, welche mithin ohne weiteres zu messen ist. Falls nun ferner — wie das der Regel nach zutrifft, wenn die Valenzstrahlung $1/p$ größer ist als die Dissoziationswärme q — die Zahl der zersetzten Molekeln gleich der Zahl der beanspruchten ist, d. h. $\varphi = p$, und die Art der Zersetzung gegeben ist, so kann man aus der Energie der einfallenden Strahlung die photochemische Wirkung der Größe nach berechnen.

In die zweite Klasse gehören die Lösungen, bei welchen wie beim Wasser eine Reaktion zwischen dem Photolyten und dem Lösungsmittel stattfindet, sei es eine elektrolytische Dissoziation des Photolyten, sei es eine andere Reaktion. Die ihrer Art nach im allgemeinen unbekannten Reaktionsprodukte befinden sich dann, eventuell neben unveränderten Molekeln des Photolyten, in der Lösung, es ist dann nicht die Absorption der Lösung abzüglich der Absorption des Lösungsmittels gleich der Absorption des Photolyten, die sich nicht bestimmen läßt, man kann also aus der Energie der einfallenden Strahlung die photochemische Wirkung nicht berechnen, die Quantentheorie führt bei der zweiten Klasse von Lösungen nicht zum Ziel.

Vorstehende Arbeit wurde ausgeführt in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt. Der Notgemeinschaft und dem Elektrophysikausschuß danken wir für die zur Verfügung gestellten Mittel.

Zur Theorie des Kernzerfalls.

Von **Max Born** in Göttingen.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1929.)

Es wird gezeigt, daß die Zerfallswahrscheinlichkeit von Kernen sich auf den bekannten Begriff der quantenmechanischen Übergangswahrscheinlichkeit zurückführen läßt. Für zwei verschiedene Kernmodelle wird die Zerfallswahrscheinlichkeit als Funktion der α-Strahlenenergie berechnet.

Einleitung. Die schöne Erklärung des radioaktiven Kernzerfalls, die unabhängig von Gamow* und von Condon und Gurney** gegeben worden ist, beruht auf dem quantenmechanischen Gedanken, daß ein Berg der potentiellen Energie kein absolutes Hindernis für den Durchgang von Teilchen ist, auch wenn ihre kinetische Energie kleiner ist als die Höhe des Berges. Die amerikanischen Forscher haben keine vollständige Formel für die Zerfallswahrscheinlichkeit entwickelt, sondern bekannte Ergebnisse für den Durchgang freier Teilchen durch den Energieberg zu einer Abschätzung benutzt, deren Ergebnis mit den bekannten empirischen Tatsachen (Geiger-Nuttallsches Gesetz) gut übereinstimmt. Gamow hat eine genauere Rechnung versucht, wobei er die α-Strahl-Emission als zeitlich gedämpfte Schrödingerwelle auffaßte; dieses Verfahren, das auf komplexe Eigenwerte führt, ist von ihm zusammen mit Houtermans*** sowie von Kudar**** vervollkommnet worden. v. Laue† hat dagegen Einwendungen erhoben; die Quantenmechanik kennt nämlich in den bisher üblichen Formulierungen nur hermitische Operatoren mit reellen Eigenwerten. Wenn ich auch glaube, daß sich der Gebrauch gedämpfter Schwingungen und komplexer Eigenwerte wird rechtfertigen lassen, so scheint mir doch v. Laues Forderung, die Zerfallsformel ohne solche Begriffe zu gewinnen, beim jetzigen Stande der Theorie als durchaus berechtigt††. Im folgenden soll es versucht werden. Mein Verfahren ist eine Anpassung des von Dirac in seiner Theorie der

* G. Gamow, ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928.

** E. Condon und J. C. Gurney, Nature **122**, 439, Sept. 1928; Phys. Rev. **33**, 127, 1929.

*** G. Gamow und F. G. Houtermans, ZS. f. Phys. **52**, 496, 1928.

**** J. Kudar, ebenda **53**, 61, 95, 166, 1929; **54**, 297, 1929.

† M. v. Laue, ebenda **52**, 726, 1928.

†† Nach Fertigstellung dieser Arbeit erschienen zwei Abhandlungen von Th. Sexl (ZS. f. Phys. **56**, 62, 72, 1929), in denen eine strenge Theorie auf Grund der Laueschen Gedanken durchgeführt wird, allerdings nur für ein eindimensionales Modell und unter beträchtlichem mathematischen Aufwand. Es schien mir nicht überflüssig, zu zeigen, daß man mit relativ elementaren Mitteln auch im dreidimensionalen Falle zum Ziele kommen kann.

Emission und Absorption des Lichts gebrauchten. Die in § 1 entwickelte Wahrscheinlichkeitsformel ist in der Literatur schon mehrfach in ähnlichen Fällen gebraucht worden, doch kenne ich keine überzeugende Ableitung und versuche daher eine zu geben. Die Durchrechnung geschieht für zwei Kernmodelle (kastenförmiger und Coulombscher Potentialverlauf im Kerninnern), die bequeme Formeln liefern; doch kann man gewiß auch andere Fälle behandeln. Das Resultat ähnelt der Formel von Condon und Gurney, so daß eine rohe quantitative Prüfung überflüssig erscheint; eine genauere Rechnung soll später nachgeholt werden.

Fig. 1.

§ 1. Allgemeine Theorie des Kernzerfalls. Wir stellen die Wirkung eines Kernes auf ein α-Teilchen in der üblichen Weise durch eine kugelsymmetrische Potentialfunktion $V(r)$ von „Kraterform“ (Fig. 1) dar. Um von der Schwierigkeit kontinuierlicher Spektren absehen zu können, denken wir uns den Kern von einer sehr großen Kugel umgeben. Dann hat die Hamiltonsche Funktion

Fig. 2.

$$H = T + V \qquad (1)$$

(T ist die kinetische Energie) nur diskrete Eigenwerte. Von diesen zerfallen diejenigen, die kleiner sind als die Höhe des Kraterrandes, d. h. als das Maximum V_0 von V, offenbar in zwei Klassen: einmal solche mit beträchtlichem Abstande, die zu Eigenfunktionen gehören, die im Innern des Kraters oszillieren und nach außen schnell auf Null absinken: die „innern“ Eigenwerte bezw. Eigenfunktionen. Sodann solche, die außerordentlich dicht liegen und zu Eigenfunktionen gehören, die außerhalb des Kraters oszillieren und im Innern rasch zu Null gehen: die „äußeren“ Eigenwerte bezw. Funktionen. Zu jedem inneren Eigenwert werden sehr viele äußere dicht benachbart liegen, aber nicht umgekehrt (siehe Fig. 2).

Wir nehmen nun an, daß $V(r)$ sich mit großer Näherung aus einem anziehenden und einem abstoßenden Potential zusammensetzen lasse (s. Fig. 3):

$$V(r) = \begin{cases} V_1(r) & \text{für} \quad r < r_0, \\ V_2(r) & \text{„} \quad r > r_0. \end{cases} \qquad (2)$$

Dabei seien $V_1(r)$ und $V_2(r)$ analytische Funktionen von r, die für alle $r > 0$ definiert sind, und zwar so, daß

$$\left.\begin{aligned} V_1(r_0) &= V_2(r_0) \\ V_1(r) &< V_2(r), \quad r < r_0 \\ V_1(r) &> V_2(r), \quad r > r_0 \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

gilt; mit wachsendem r soll $V_1(r)$ niemals, dagegen $V_2(r)$ dauernd fallen:

$$V_1'(r) \geqq 0, \quad V_2'(r) < 0. \tag{4}$$

Die niederen Eigenwerte und Eigenfunktionen der Hamiltonschen Funktion

$$H_1 = T + V_1 \tag{5}$$

werden näherungsweise mit den „inneren" Eigenwerten von H übereinstimmen; ebenso die niederen Eigenwerte von

$$H_2 = T + V_2 \tag{6}$$

mit den „äußeren" von H.

Wir denken uns nun eine Messung der Größe H_1 ausgeführt, deren Resultat ein bestimmter (niederer) Eigenwert W_m von H_1 sein möge; stellt man sich zunächst den Kraterrand unendlich hoch vor, so bedeutet diese Messung die Feststellung, daß bis zur Ausführung der Messung die α-Partikel sich im Innern befindet. Nun denken wir uns plötzlich die Kopplung des Innern mit dem Äußern durch Erniedrigung des Kraterrandes eingeschaltet und nach einiger Zeit wieder gelöst. Dann besteht eine bestimmte Wahrscheinlichkeit $\Phi_{m\mu}$, das Teilchen außerhalb des Kraters zu finden, d. h. einen Eigenwert W_μ der Größe H_2 zu messen. Bei diskreten Eigenwerten ist $\Phi_{m\mu}$ eine periodische Funktion der Zeit (d. h. das Teilchen pendelt zwischen Innen- und Außenraum hin und her). Aber im Grenzfall unendlich dichter äußerer Eigenwerte wird $\Phi_{m\mu}$ immer Null, außer wenn die Energie innen und außen übereinstimmt ($W_m = W_\mu$), und in diesem Falle nähert sich das Verhältnis $w = \Phi_{m\mu} : t$ mit wachsendem t einem bestimmten Grenzwerte, d. h. es existiert eine Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit.

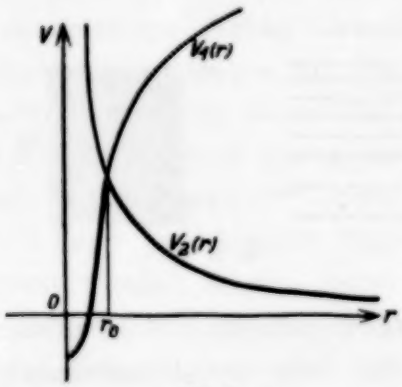


Fig. 3.

Um diesen Gedanken durchzuführen, betrachten wir zunächst die Eigenfunktionen von H_1 und H_2, die die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} (H_1 - W_m)\, u_m &= 0, \\ (H_2 - W_\mu)\, v_\mu &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

erfüllen. Die Funktionen u_m werden im Innern des Kraters, d. h. für $r < r_1$ mit $V(r_1) = W_m$, oszillieren und für $r > r_1$ rasch auf Null absinken. Ebenso werden die v_μ außerhalb des Kraters, d. h. für $r > r_2$ mit $V_2(r_2) = W_\mu$, oszillieren und für $r < r_2$ rasch zu Null gehen (Fig. 4).

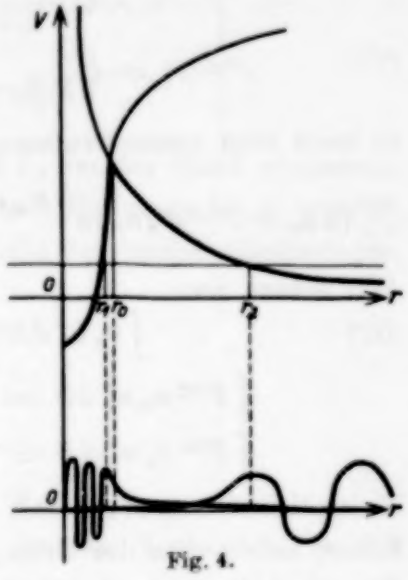


Fig. 4.

Unser nächstes Ziel ist, die Lösung der „zeitabhängigen" Schrödingerschen Gleichung des wirklichen Potentialverlaufs $V(r)$

$$\left(H - \varkappa \frac{\partial}{\partial t}\right) \psi(t) = 0 \qquad \varkappa = \frac{h}{2\pi i} \tag{8}$$

durch die Funktionen u_m, v_μ mit niederem Index [d. h. mit einer Energie kleiner als die des Kraterrandes $V(r_0)$] zu approximieren*. Hierzu stellen wir zunächst fest, welches Resultat der Operator H, angewandt auf die u_m, v_μ, ergibt. Aus (7) und (8) folgt

$$\left.\begin{aligned} H u_m &= \begin{cases} W_m u_m & \text{für} \quad r < r_0, \\ \big(W_m - F(r)\big) u_m & \text{„} \quad r > r_0; \end{cases} \\ H v_\mu &= \begin{cases} \big(W_\mu - F(r)\big) v_\mu & \text{„} \quad r < r_0, \\ W_\mu & \text{„} \quad r > r_0, \end{cases} \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

wo nach (3)

$$F(r) = \begin{cases} V_2(r) - V_1(r) > 0 & \text{für} \quad r < r_0, \\ V_1(r) - V_2(r) > 0 & \text{„} \quad r > r_0 \end{cases} \tag{10}$$

eine immer positive Funktion ist.

Wir setzen nun die Lösung von (8) in der Form einer Reihe

$$\psi(t) = \sum_m a_m(t)\, e^{\frac{1}{\varkappa} W_m t}\, u_m + \sum_\mu b_\mu(t)\, e^{\frac{1}{\varkappa} W_\mu t}\, v_\mu, \tag{11}$$

wobei W_m und W_μ stets $< V(r_0)$ sein sollen, und erhalten auf Grund von (9) und (8)

$$\left.\begin{aligned} \sum_m \varkappa \dot{a}_m e^{\frac{1}{\varkappa} W_m t} u_m + \sum_\mu \big(\varkappa \dot{b}_\mu + F(r)\, b_\mu\big) e^{\frac{1}{\varkappa} W_\mu t} v_\mu = 0, \quad r < r_0, \\ \sum_m \big(\varkappa \dot{a}_m + F(r)\, a_m\big) e^{\frac{1}{\varkappa} W_m t} u_m + \sum_\mu \varkappa \dot{b}_\mu e^{\frac{1}{\varkappa} W_\mu t} v_\mu = 0, \quad r > r_0. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

* Es handelt sich also nicht um eine Fourierentwicklung nach einem vollständigen Orthogonalsystem; ein solches wären die u_m allein oder die v_μ allein.

Definiert man die Funktionen

$$\left.\begin{aligned} F^{(i)}(r) &= \begin{cases} F(r) = V_2(r) - V_1(r) & \text{für } r < r_0, \\ 0 & \text{„ } r > r_0; \end{cases} \\ F^{(a)}(r) &= \begin{cases} 0 & \text{für } r < r_0, \\ F(r) = V_1(r) - V_2(r) & \text{„ } r > r_0, \end{cases} \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

so kann man zusammenfassend statt (12) schreiben:

$$\sum_m \left(\varkappa \dot{a}_m + F^{(a)}(r)\, a_m\right) e^{\frac{1}{\varkappa} W_m t} u_m + \sum_\mu \left(\varkappa \dot{b}_\mu + F^{(i)}(r) b_\mu\right) e^{\frac{1}{\varkappa} W_\mu t} v_\mu = 0. \tag{14}$$

Wir setzen nun

$$\int v_\mu u_l^*\, dS = \varepsilon_{\mu l}, \quad dS = dx\, dy\, dz, \tag{15}$$

$$\left.\begin{aligned} \int F^{(a)} u_m u_l^*\, dS &= F^{(a)}_{ml}, & \int F^{(a)} u_m v_\lambda^*\, dS &= F^{(a)}_{m\lambda}, \\ \int F^{(i)} v_\mu u_l^*\, dS &= F^{(i)}_{\mu l}, & \int F^{(i)} v_\mu v_\lambda^*\, dS &= F^{(i)}_{\mu\lambda}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Multipliziert man (14) mit u_l^* bzw. v_λ^* und integriert über den ganzen Raum, indem man die Orthogonalitäts- und Normierungsrelationen dieser Eigenfunktionen beobachtet, so erhält man mit $h\nu_{ml} = W_m - W_l, \ldots$

$$\left.\begin{aligned} \varkappa\left(\dot{a}_l + \sum_\mu \dot{b}_\mu \varepsilon_{\mu l} e^{2\pi i \nu_{\mu l} t}\right) + \sum_m a_m F^{(a)}_{ml} e^{2\pi i \nu_{ml} t} \\ + \sum_\mu b_\mu F^{(i)}_{\mu l} e^{2\pi i \nu_{\mu l} t} = 0, \\ \varkappa\left(\dot{b}_\lambda + \sum_m \dot{a}_m \varepsilon^*_{m\lambda} e^{2\pi i \nu_{m\lambda} t}\right) + \sum_m a_m F^{(a)}_{m\lambda} e^{2\pi i \nu_{m\lambda} t} \\ + \sum_\mu b_\mu F^{(i)}_{\mu\lambda} e^{2\pi i \nu_{\mu\lambda} t} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Dies ist ein System von Differentialgleichungen für die a_l und b_λ; wir können es näherungsweise lösen, indem wir uns an die Eigenschaften der Funktionen u_l und v_λ erinnern und daraus Schlüsse auf die Größenordnung der Integrale (15) und (16) ziehen.

Zunächst ist nämlich $\varepsilon_{\mu l}$ klein, weil die Eigenfunktionen u_l nur im Innern, die v_μ nur im Äußeren wesentlich von Null verschieden sind. Ebenso sind die Integrale (16) klein, weil $F^{(a)}$, das nur außen von Null verschieden ist, immer mit einer inneren Funktion u_l multipliziert auftritt, und ebenso $F^{(i)}$ mit einer äußeren Funktion v_λ. Daher kann man in (17) alle Glieder außer $\varkappa \dot{a}_l$ und $\varkappa \dot{b}_\lambda$ als klein betrachten.

Wir gehen nun von dem Anfangszustand

$$a_m(0) = \delta_{mn}, \quad b_\mu(0) = 0 \tag{18}$$

aus, der bedeutet, daß bis zur Zeit $t = 0$ das Teilchen im Innern mit der Energie W_n beobachtet worden ist. Dann integrieren wir die

Gleichungen (17) näherungsweise, indem wir die Werte (18) in die als klein festgestellten Glieder einsetzen:

$$\left.\begin{aligned} \varkappa \dot{a}_l &= -\varkappa \sum_{\mu} \dot{b}_\mu \varepsilon_{\mu l} e^{2\pi i \nu_{\mu l} t} - F^{(a)}_{nl} e^{2\pi i \nu_{nl} t}, \\ \varkappa \dot{b}_\lambda &= -\varkappa \sum_{m} \dot{a}_m \varepsilon^*_{m\lambda} e^{2\pi i \nu_{m\lambda} t} - F^{(a)}_{n\lambda} e^{2\pi i \nu_{n\lambda} t}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Hier kann man noch die Glieder mit $\dot{a}_m$ und $\dot{b}_\mu$ rechter Hand weglassen, da sie bei kreuzweisem Einsetzen von höherer Ordnung klein werden. Wir interessieren uns besonders für die zweite der beiden Gleichungen, die nunmehr lautet:

$$\varkappa \dot{b}_\lambda = -F^{(a)}_{n\lambda} e^{2\pi i \nu_{n\lambda} t}. \tag{20}$$

Ihr für $t = 0$ verschwindendes Integral ist

$$b_{\lambda n} = -\frac{1}{\varkappa} F^{(a)}_{n\lambda} \frac{e^{2\pi i \nu_{n\lambda} t} - 1}{2\pi i \nu_{n\lambda}}. \tag{21}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem inneren Zustand n in den äußeren λ ist also:

$$\mathfrak{W}_{n\lambda} = |b_{\lambda n}|^2 = \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 |F^{(a)}_{n\lambda}|^2 \frac{\sin^2 \pi \nu_{n\lambda} t}{(\pi \nu_{n\lambda})^2}, \tag{22}$$

in der Tat eine periodische Funktion der Zeit. Die Wahrscheinlichkeit, daß das Teilchen aus einem inneren Zustand n in irgend einen äußeren Zustand springt, ist die Summe

$$\mathfrak{W}_n = \sum_{\lambda} |b_{\lambda n}|^2 = \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 \sum_{\lambda} |F^{(a)}_{n\lambda}|^2 \left[\frac{\sin \frac{\pi}{h}(W_n - W_\lambda) t}{\frac{\pi}{h}(W_n - W_\lambda) t}\right]^2 t^2. \tag{23}$$

Wir gehen nun durch Vergrößerung der äußeren, begrenzenden Kugel zum Grenzfall kontinuierlich verteilter äußerer Eigenwerte W_λ über.

Dann verwandelt sich die Summe in ein Integral:

$$\mathfrak{W}_n = \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 t^2 \int_0^\infty d\lambda \, |F^{(a)}_{n\lambda}|^2 \cdot \left[\frac{\sin \frac{\pi}{h}(W_n - W_\lambda) t}{\frac{\pi}{h}(W_n - W_\lambda) t}\right]^2. \tag{24}$$

Nun sei $\lambda = \lambda(E)$ eine Funktion, die beim Grenzübergang aus der äquidistanten λ-Skale durch Umkehrung der Gleichung $W_\lambda = E$ entsteht; $\lambda'(E)$ sei ihre Ableitung. Wir setzen

$$f(E) = |F^{(a)}_{n,\lambda(E)}|^2 \cdot \lambda'(E). \tag{25}$$

Dann wird

$$\mathfrak{P}_n = \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 t^2 \int_0^\infty dE \cdot f(E) \left[\frac{\sin\frac{\pi}{h}(W_n - E)t}{\frac{\pi}{h}(W_n - E)t}\right]^2$$

oder mit $\frac{\pi}{h}(E - W_n)t = x$:

$$\mathfrak{P}_n = \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 \frac{ht}{\pi} \int_{-\frac{\pi t}{h}W_n}^\infty dx f\left(W_n + \frac{hx}{\pi t}\right)\left(\frac{\sin x}{x}\right)^2.$$

Daher wird *

$$w_n = \lim_{t\to\infty} \frac{\mathfrak{P}_n}{t} = \frac{4\pi^2}{h} f(W_n). \tag{26}$$

Damit ist die Existenz der „Zerfallskonstante" w ** bewiesen und ihr Wert durch das Matrixelement des äußeren Potentialverlaufs (25) ausgedrückt.

Wir benutzen jetzt die vorausgesetzte Kugelsymmetrie des Pontentialverlaufs; die Eigenfunktionen u_n und v_λ werden dann je drei Indizes tragen, u_{nlm} und $v_{\lambda l' m'}$, und in Produkte

$$\left.\begin{aligned} u_{nlm} &= R_{nl}(r)\, Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \\ v_{\lambda l' m'} &= P_{\lambda l'}(r)\, Y_{l' m'}(\vartheta, \varphi) \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

zerfallen, wobei der erste Faktor nur vom Radius r abhängt, der zweite eine Kugelfunktion der Polarwinkel ϑ, φ ist.

Wir beschränken uns auf den Zustand niederster Energie des gebundenen Teilchens, $n = 0$; dann wird auch $l = 0$; und da

$$\iint Y_{lm}(\vartheta, \varphi)\, Y_{l' m'}(\vartheta, \varphi) \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = 0$$

wird außer für $l = l'$, $m = m'$, so wird bei der Normierung

$$\iint |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2 \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = 1$$

das Matrixelement

$$F^{(a)}_{0\lambda} = \int F^{(a)} u_0 v_\lambda^*\, dS = \int_{r_0}^\infty r^2\, dr\, F^{(a)}(r)\, R(r)\, P_\lambda^*(r), \tag{28}$$

wo $R(r)$ statt $R_{00}(r)$ und $P_\lambda(r)$ statt $P_{\lambda 0}(r)$ geschrieben ist. Dadurch ist die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit auf die Kenntnis

* Der Beweis dieser von Dirac u. a. viel benutzten Formel erfolgt genau so, wie der analoge für das Integral mit $\frac{\sin x}{x}$ $\left(\text{statt } \frac{\sin^2 x}{x^2}\right)$ bei Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik, § 5, S. 54.

** Sonst meist mit λ bezeichnet.

der inneren und äußeren Eigenfunktionen und eine einfache Quadratur zurückgeführt*.

§ 2. Die inneren Eigenfunktionen. Für das „innere" Potential V_1 wollen wir zwei verschiedene Ansätze durchrechnen.

1. Inneres Kastenpotential (siehe Fig. 5). Es sei

$$V_1(r) = \begin{cases} W_0 & \text{für } r < r_0, \\ U_0 > W_0 & \text{für } r > r_0. \end{cases} \tag{29}$$

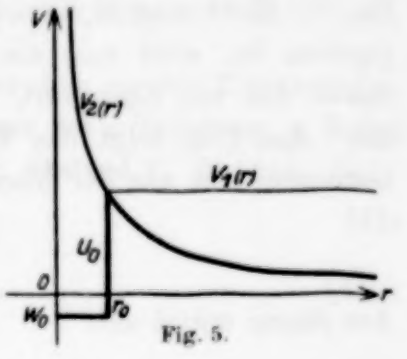


Fig. 5.

Transformiert man die Schrödingersche Gleichung

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 M}{h^2}(E - V_1)\psi = 0$$

auf Polarkoordinaten und sucht die nur von r abhängige Lösung $\psi = R(r)$, so erhält man für $v = r R(r)$ die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} v_i'' + k_i^2 v_i &= 0, \quad r < r_0 \\ v_a'' - k_a^2 v_a &= 0, \quad r > r_0 \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} k_i^2 &= \frac{8\pi^2 M}{h^2}(E - W_0), \\ k_a^2 &= \frac{8\pi^2 M}{h^2}(U_0 - E). \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

k_i und k_a sind reell, wenn, wie wir voraussetzen,

$$W_0 < E < U_0 \tag{32}$$

ist. Die Lösungen von (30) lauten

$$\left.\begin{aligned} v_i &= r R_i = C_i \sin k_i r, \\ v &= r R_a = C_a e^{-k r}, \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

wobei dafür gesorgt ist, daß R_i bei $r = 0$ endlich bleibt und R_a bei $r = \infty$ verschwindet.

Damit die Funktionen R und ihre Ableitungen bei $r = r_0$ stetig aneinander schließen, muß sein:

$$\left.\begin{aligned} C_i \sin k_i r_0 &= C_a e^{-k_a r_0}, \\ C_i k_i \cos k_i r_0 &= -C_a k_a e^{-k_a r_0}. \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

* Die allgemeinere Formel (26) mit (25) ist offenbar in allen analogen Fällen auch ohne Voraussetzung der Kugelsymmetrie anwendbar (z. B. beim Austritt von Elektronen aus Metallen durch hohe Felder u. ä.).

Das Nullsetzen der Determinante gibt die transzendente Gleichung für den Eigenwertparameter E:

$$\operatorname{tg} k_i r_0 + \frac{k_i}{k_a} = 0. \tag{35}$$

Da der Wert von E empirisch durch die Energie des α-Teilchens vorgegeben ist, wird man die Parameter (r_0, W_0 und U_0) so zu wählen haben, daß ein Eigenwert, etwa der niederste, den gegebenen Wert E hat. Aus (34) folgt das Verhältnis von C_i zu C_a; ihre Absolutwerte bestimmen sich aus der Normierungsrelation

$$\int_0^\infty R^2 r^2 dr = 1.$$

Aus dieser ergibt sich

$$1 = C_i^2 \int_0^{r_0} \sin^2 k_i r \, dr + C_a^2 \int_{r_0}^\infty e^{-2k_a r} dr$$

$$= C_i^2 \left(\frac{r_0}{2} - \frac{\sin 2 k_i r_0}{4 k_i} \right) + C_a^2 \frac{e^{-2k_a r_0}}{2 k_a}.$$

Nun ist nach (34)

$$C_i^2 = C_a^2 \frac{e^{-2k_a r_0}}{\sin^2 k_i r_0},$$

also wird

$$1 = C_a^2 \left\{ \left(\frac{r_0}{2} - \frac{\sin 2 k_i r_0}{4 k_i} \right) \frac{e^{-2k_a r_0}}{\sin^2 k_i r_0} + \frac{e^{-2k_a r_0}}{2 k_a} \right\}$$

und nach einfachen Umformungen mit Benutzung von (35):

$$C_a = \sqrt{\frac{2}{r_0}} \frac{e^{k_a r_0}}{\sqrt{\left(1 + \frac{k_a^2}{k_i^2}\right)\left(1 + \frac{1}{k_a r_0}\right)}}. \tag{36}$$

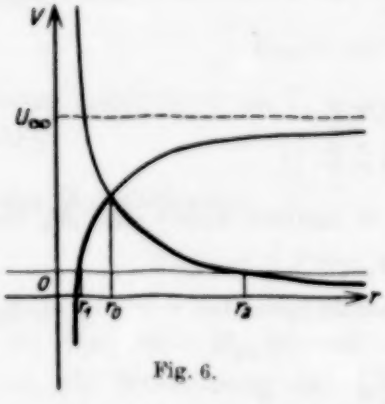


Fig. 6.

II. Inneres Coulombpotential (siehe Fig. 6). Das innere Feld rühre von einer im Mittelpunkt konzentriert gedachten Z_i-fachen Ladung her; dann ist

$$V_1(r) = U_\infty - \frac{2 Z_i \varepsilon^2}{r} \tag{37}$$

zu setzen (wo der Faktor 2 von der doppelten Ladung der α-Teilchen herrührt). Bekanntlich ist der niederste Eigenwert von $H_1 = T + V_1$

$$E = U_\infty - Rh\, 4 Z_i^2 \frac{M}{\mu} = U_\infty - \frac{Z_i \varepsilon^2}{a_i}, \tag{38}$$

wo die Rydbergkonstante

$$R = \frac{2\pi^2 \mu \varepsilon^4}{h^3} \tag{39}$$

und der Bohrsche Bahnradius des α-Teilchens

$$a_i = a_H \frac{\mu}{M 2 Z_i}, \qquad a_H = \frac{h^2}{4\pi^2 \mu \varepsilon^2} = 0{,}532 \cdot 10^{-8}\,\text{cm} \tag{40}$$

eingeführt sind, ausgedrückt durch den Bahnradius a_H des Elektrons im Grundzustand des Wasserstoffatoms (M Masse des α-Teilchens, μ Masse des Elektrons). Nach (37) und (38) ist der Abstand r_1, für den

$$V_1(r_1) = E \tag{41}$$

wird, gegeben durch

$$r_1 = 2 a_i. \tag{41 a}$$

Die zugehörige normierte Eigenfunktion ist

$$R = \frac{e^{-\frac{r}{a_i}}}{\sqrt{\pi a_i^3}}. \tag{42}$$

§ 3. Die äußeren Eigenfunktionen. Im Außenraum nehmen wir ein abstoßendes Coulombsches Feld an:

$$V_2(r) = \frac{2\varepsilon^2 Z}{r}, \tag{43}$$

wo Z die gesamte Kernladung ist.

Wir brauchen eine einfach zu handhabende Darstellung der Eigenfunktionen von (43), die sowohl im Innern ($V_2 > E$) als auch im Äußern ($V_2 < E$) einigermaßen richtig ist. Diese gewinnen wir nach einem Verfahren von Wentzel und Brillouin* folgendermaßen:

Die Differentialgleichung

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 M}{h^2}(E - V_2)\,\psi = 0$$

habe die nur von r abhängige Lösung $P(r)$; dann gilt für $u = r\,P(r)$:

$$u'' + \frac{8\pi^2 M}{h^2}(E - V_2)\,u = 0. \tag{44}$$

Setzt man

$$u = e^{\frac{1}{x}\int y\,dr}, \tag{45}$$

so geht (44) über in

$$x y' = 2M(E - V_2) - y^2. \tag{46}$$

* G. Wentzel, ZS. f. Phys. **38**, 518, 1926; L. Brillouin, C. R., Juli 1926; siehe auch Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Wellenmechanischer Ergänzungsband (Braunschweig 1929) Kap. I, § 12, S. 158.

Sucht man nun diese Gleichung durch Entwicklung von y nach Potenzen von $\varkappa = \frac{h}{2\pi i}$ zu lösen, so erhält man in nullter Näherung

$$y = \pm\sqrt{2M(E - V_2)}$$

und nach (45)

$$u = Be^{-\frac{1}{\varkappa}\int_{r_2}^{r}\sqrt{2M(E-V_2)}\,dr} \tag{47}$$

Dabei ist als untere Grenze die Entfernung r_2 gewählt, wo

$$E = V_2(r_2) = \frac{2\varepsilon^2 Z}{r_2} \tag{48}$$

wird, und das negative Vorzeichen ist genommen, damit für $r < r_2$

$$u = Be^{-\frac{2\pi}{h}\int_{r}^{r_2}\sqrt{2M(V_2-E)}\,dr} \tag{49}$$

wird und eine von $r = 0$ bis $r = r_2$ ansteigende Funktion darstellt. Die Darstellung (47), (49) ist überall recht gut brauchbar, ausgenommen an der Stelle $r = r_2$ selbst; doch schadet das hier nicht viel. Für sehr große Werte von r erhält man aus (47) in erster Näherung (Vernachlässigung von V_2 gegen E):

$$u = Be^{-\frac{1}{\varkappa}\sqrt{2ME}(r-r_2)},$$

d. h. gewöhnliche Kugelwellen

$$P(r) = B\frac{e^{-\frac{2\pi i}{h}\sqrt{2ME}(r-r_2)}}{r}. \tag{50}$$

Die Normierung (Bestimmung von B) ist so auszuführen, daß man $P(r)$ als Grenzfall der Eigenfunktionen eines Systems mit diskretem Spektrum auffaßt. Hierzu denken wir uns zwei Kugeln um den Nullpunkt geschlagen, die erste mit einem festen Radius l, die zweite mit einem größeren Radius L, der nachher unendlich wachsen soll. Dann zerlegen wir

$$\int_0^\infty |P(r)|^2 r^2\,dr$$

in zwei Teile, so daß im ersten das Integral von 0 bis l, im zweiten von l bis L erstreckt wird und wählen l so groß, daß im zweiten die Darstellung (50) ausreicht. Dann wird die Normierungsbedingung

$$1 = B^2(J + L), \tag{51}$$

wobei J mit wachsendem L endlich bleibt, also im limes $L \to \infty$ vernachlässigt werden kann. Zugleich ist offenbar der λ-te Eigenwert E_λ durch

$$\frac{1}{\hbar}\sqrt{2ME}L = \lambda$$

bestimmt. Diese Größe λ liefert also die in (25) gebrauchte äquidistante Skala und es ist

$$\lambda'(E) = \frac{1}{\hbar}\sqrt{\frac{M}{2E}}L. \tag{52}$$

Wir schreiben nun die Lösung (49) im Innern ($r < r_2$)

$$P(r) = \frac{1}{\sqrt{L}}\frac{e^{-\frac{2\pi}{\hbar}\int_r^{r_2}\sqrt{2M(V_2-E)}\,dr}}{r}. \tag{53}$$

§ 4. Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit. Nunmehr können wir das Matrixelement (28) berechnen, wobei wir die beiden Fälle des § 2 zunächst gesondert behandeln.

I. Inneres Kastenpotential: Hier soll der Trennungspunkt r_0 zwischen V_1 und V_2 mit der in § 2 ebenfalls r_0 genannten Unstetigkeitsstelle des Potentialverlaufs V_1 zusammenfallen. Dann ist nach (13) (29) und (43)

$$F^{(a)}(r) = U_0 - \frac{2\varepsilon^2 Z}{r} \quad \text{für} \quad r > r_0, \quad F^{(a)}(r_0) = 0. \tag{54}$$

Ferner ist nach (28), (33) und (53)

$$F_{nl}^{(a)} = \frac{C_a}{\sqrt{L}}\int_{r_0}^{\infty}\left(U_0 - \frac{2\varepsilon^2 Z}{r}\right)e^{-k_a r - \frac{2\pi}{\hbar}\int_r^{r_2}\sqrt{2M(V_2-E)}\,dr}\,dr. \tag{55}$$

II. Inneres Coulombpotential. Diesen Fall kann man so realisiert denken, daß das innere anziehende Feld durch eine Kugel vom Radius r_0 mit der positiven Ladung $Z_a = Z + Z_i$ nach außen abgeschirmt wird. Dann ist nach (37) und (43)

$$U_\infty - \frac{2Z_i\varepsilon^2}{r_0} = \frac{2Z\varepsilon^2}{r_0},$$

also

$$U_\infty = \frac{2(Z+Z_i)\varepsilon^2}{r_0} = \frac{2Z_a\varepsilon^2}{r_0}. \tag{56}$$

Ferner wird ebenso

$$F^{(a)}(r) = U_\infty - \frac{2 Z_a \varepsilon^2}{r}, \qquad F^{(a)}(r_0) = 0, \tag{57}$$

also

$$F_{n\lambda}^{(a)} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_i^3 L}} \int_{r_0}^{\infty} (U_\infty r - 2 Z_a \varepsilon^2)\, e^{-\frac{r}{a_i} - \frac{2\pi}{h}\int_r^{r_2} \sqrt{2M(V_2 - E)}\, dr}\, dr. \tag{58}$$

Wir fassen beide Formeln (55), (58) zusammen in

$$F_{n\lambda}^{(a)} = \frac{1}{\sqrt{L}} \int_{r_0}^{\infty} f(r)\, e^{-g(r)}\, dr \tag{59}$$

mit

$$g(r) = \alpha r + \frac{2\pi}{h} \int_r^{r_2} \sqrt{2M\left(\frac{2Z\varepsilon^2}{r} - E\right)}\, dr, \tag{60}$$

$$\left.\begin{aligned} &\text{I.} \quad \alpha = k_a, \quad f(r) = C_a \left(U_0 - \frac{2\varepsilon^2 Z}{r}\right), \\ &\text{II.} \quad \alpha = \frac{1}{a_i}, \quad f(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_i^3}} (U_\infty r - 2 Z_a \varepsilon^2). \end{aligned}\right\} \tag{61}$$

Man gewinnt einen asymptotischen Ausdruck für (59), wenn man beachtet, daß $g(r)$ im Bereiche $r_0 < r < r_2$ ein ziemlich scharfes Minimum besitzt, da, wo

$$g'(r) = \alpha - \frac{2\pi}{h} \sqrt{2M\left(\frac{2Z\varepsilon^2}{r} - E\right)} = 0 \tag{62}$$

ist. Ist $\bar{r}$ die Lösung dieser Gleichung, so lautet die Entwicklung von $g(r)$ in der Umgebung von $\bar{r}$

$$g(r) = g(\bar{r}) + \beta (r - \bar{r})^2 + \cdots,$$

wobei

$$g''(\bar{r}) = \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 \frac{2MZ\varepsilon^2}{\alpha \bar{r}^2} = 2\beta > 0 \tag{63}$$

gesetzt ist. Dann erhält man für (59) angenähert

$$F_{n\lambda}^{(a)} = \frac{1}{\sqrt{L}}\, e^{-g(\bar{r})} \int_{r_0}^{\infty} e^{-\beta(r-\bar{r})^2} f(r)\, dr. \tag{64}$$

Die weitere Rechnung führen wir für die beiden Potentialgesetze getrennt:

I. Kastenpotential. Aus (62) folgt für $\bar{r}$ nach (61) und (31)

$$\frac{8\pi^2 M}{h^2}\left(\frac{2Z\varepsilon^2}{\bar{r}} - E\right) = \alpha^2 = k_a^2 = \frac{8\pi^2 M}{h^2}(U_0 - E), \qquad \frac{2Z\varepsilon^2}{\bar{r}} = U_0,$$

also nach (54)

$$\bar{r} = r_0. \tag{65}$$

Sodann wird nach (61)

$$\int_{r_0}^{\infty} e^{-\beta(r-\bar{r})^2} f(r)\,dr = C_a \int_{r_0}^{\infty} e^{-\beta(r-r_0)^2}\left(U_0 - \frac{2\varepsilon^2 Z}{r}\right) dr,$$

$$= C_a \int_0^{\infty} e^{-\beta\xi^2}\left(U_0 - \frac{2\varepsilon^2 Z}{r_0+\xi}\right) d\xi.$$

$$= U_0 C_a \int_0^{\infty} e^{-\beta\xi^2} \frac{\xi}{r_0+\xi}\, d\xi,$$

wobei $U_0 = \dfrac{2\varepsilon^2 Z}{r_0}$ benutzt ist. Setzt man

$$\varphi(x) = \frac{1}{x}\int_0^{\infty} e^{-\eta^2} \frac{\eta}{x+\eta}\, d\eta, \tag{66}$$

so wird

$$\int_0^{\infty} e^{-\beta(r-\bar{r})^2} f(r)\,dr = U_0 C_a r_0 \varphi(\sqrt{\beta}\, r_0). \tag{67}$$

Dabei ist nach (61), (63) und (31)

$$\beta = \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 \frac{MZ\varepsilon^2}{r_0^2 \dfrac{2\pi}{h}\sqrt{2M(U_0 - E)}}$$

$$= \frac{2\pi}{h}\frac{\sqrt{2MU_0}}{4r_0\sqrt{1-\dfrac{E}{U_0}}} = \frac{1}{4r_0\lambda_{U_0}\sqrt{1-\dfrac{E}{U_0}}}, \tag{68}$$

wo λ_{U_0} die zur Energie U_0 gehörige de Broglie sche Wellenlänge ist.

Schließlich erhält man aus (64)

$$F_{n\lambda}^{(a)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{-g(r_0)} C_a U_0 r_0 \varphi(\sqrt{\beta}\, r_0)$$

und nach (25), (26) mit Rücksicht auf (52)

$$w = \frac{4\pi^2}{h^2} C_a^2 U_0^2 r_0^2 \varphi^2(\sqrt{\beta}\, r_0) \sqrt{\frac{M}{2E}}\, e^{-2g(r_0)}$$

oder ausführlich nach (36), (60), (68):

$$w = \frac{8\pi^2}{h^2} \frac{U_0^2 r_0 \varphi^2(\sqrt{\beta}\, r_0)}{\left(1+\frac{k_a^2}{k_i^2}\right)\left(1+\frac{1}{k_a r_0}\right)} \sqrt{\frac{M}{2E}}\, e^{-\frac{4\pi}{h}\int_{r_0}^{r_2}\sqrt{2M\left(\frac{2Ze^2}{r}-E\right)}\,dr}, \quad (69)$$

wo noch die Werte (31) für k_i, k_a und (68) für β einzusetzen sind.

II. Coulombpotential. Aus (62) folgt nach (38)

$$\frac{8\pi^2 M}{h^2}\left(\frac{2Ze^2}{\bar{r}} - E\right) = \alpha^2 = \frac{1}{a_i^2} = \frac{1}{a_i Z_i \varepsilon^2}(U_\infty - E),$$

$$\frac{2Ze^2}{\bar{r}} - E = \frac{h^2}{8\pi^2 M \varepsilon^2 Z_i}\frac{1}{a_i}(U_\infty - E),$$

also nach (40), (38) und (56)

$$\left.\begin{aligned} \frac{2Ze^2}{\bar{r}} &= U_\infty = \frac{2Z_a\varepsilon^2}{r_0}, \\ \bar{r} &= r_0\frac{Z}{Z_a} = \frac{2Ze^2}{U_\infty}. \end{aligned}\right\} \quad (70)$$

Sodann wird nach (61)

$$\int_{r_0}^{\infty} e^{-\beta(r-\bar{r})^2} f(r)\,dr = \frac{1}{\sqrt{\pi a_i^3}} \int_{r_0}^{\infty} e^{-\beta\left(r-\frac{Z}{Z_a}r_0\right)^2}(U_\infty r - 2Z_a\varepsilon^2)\,dr,$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi a_i^3}} \int_{r_0\frac{Z_i}{Z_a}}^{\infty} e^{-\beta\xi^2}(U_\infty \xi - 2Z_i\varepsilon^2)\,d\xi,$$

wo nach (63)

$$\left.\begin{aligned} \beta &= \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 \frac{MZe^2 a_i}{r_0^2 \frac{Z^2}{Z_a^2}} = \frac{4\pi^2 M\varepsilon^2 Z_i}{h^2}\cdot\frac{a_i}{r_0^2}\frac{Z_a^2}{ZZ_i}, \\ \beta &= \frac{Z_a^2}{2r_0^2 ZZ_i}. \end{aligned}\right\} \quad (71)$$

Dieses Integral läßt sich durch die Gaußsche Fehlerfunktion $\Phi(x)$ ausdrücken:

$$\int_{r_0}^{\infty} e^{-\beta(r-\bar{r})^2} f(r)\,dr$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi a_i^3}} \left\{ U_\infty \frac{c^{-\frac{Z_i}{2Z}}}{\frac{1}{r_0^2}\frac{Z_a^2}{Z Z_i}} - Z_i \varepsilon^2 r_0 \frac{\sqrt{2\pi Z Z_i}}{Z_a} \left(1 - \Phi\left(\sqrt{\frac{Z_i}{2Z}}\right)\right) \right\}$$

$$= \frac{r_0^3}{\sqrt{\pi a_i^3}} U_\infty \frac{Z_i}{Z_a^2} \left\{ Z e^{-\frac{Z_i}{2Z}} - \sqrt{\frac{\pi}{2} Z Z_i} \left(1 - \Phi\left(\sqrt{\frac{Z_i}{2Z}}\right)\right) \right\}$$

$$= \frac{r_0^3 U_\infty}{\sqrt{\pi a_i^3}} \chi(Z, Z_i),$$

wo

$$\chi(Z, Z_i) = \frac{Z_i}{Z_a^2} \left\{ Z e^{-\frac{Z_i}{2Z}} - \sqrt{\frac{\pi}{2} Z Z_i} \left(1 - \Phi\left(\sqrt{\frac{Z_i}{2Z}}\right)\right) \right\} \tag{72}$$

gesetzt ist. Damit wird

$$F_{n\lambda}^{(a)} = \frac{1}{\sqrt{L}} \frac{r_0^2 U_\infty}{\sqrt{\pi a_i^3}} \chi(Z, Z_i)\, e^{-\frac{\bar{r}}{a_i} - \frac{2\pi}{h} \int_{r_0}^{r_2} \sqrt{2M\left(\frac{2Z\varepsilon^2}{r} - E\right)} dr}. \tag{73}$$

und daraus

$$w = \frac{4\pi^2}{h} \frac{r_0^4 U_\infty^2}{\pi a_i^3} \chi^2(Z, Z_i) \sqrt{\frac{M}{2E}}\, e^{-\frac{2 r_0 Z}{a_i Z_a} - \frac{4\pi}{h} \int_{r_0}^{r_2} \sqrt{2M\left(\frac{2Z\varepsilon^2}{r} - E\right)} dr} \tag{74}$$

Schluß. Die beiden Formeln (69) und (74) zeigen im wesentlichen dieselbe Abhängigkeit der Zerfallswahrscheinlichkeit von der Energie E wie bei Condon und Gurney. Eine quantitative Prüfung soll später versucht werden. Unsere Methode wird vielleicht auch erlauben, in ähnlicher Weise wie den spontanen Kernzerfall die Prozesse des Kernaufbaues und der Kernzertrümmerung rein quantenmechanisch in Analogie zu den entsprechenden optischen Vorgängen (spontane Emission, Absorption und erzwungene Emission) zu berechnen *.

* Siehe hierzu G. Gamow, ZS. f. Phys. **52**, 510, 1928; J. Kudar, ebenda **53**, 166, 1929; R. d' E. Atkinson und F. Houtermans, ebenda **54**, 656, 1929; R. H. Fowler und A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. **124**, 493, 1929.

Zum Temperaturgesetz der Ionenleitfähigkeit fester Bleihalogenide.

Von **Adolf Smekal** in Halle a. S.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1929.)

Berichtigung der von Seith gegebenen Formeldarstellung für die Temperaturabhängigkeit der bipolaren Ionenleitung des PbJ_2. Isolierung des Anionen- und Kationenanteiles. Folgerungen für den Mechanismus der Ionenleitfähigkeit und der Hedvallschen Pulverreaktionen.

Die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit des Bleiions im festen $PbCl_2$ und PbJ_2 wurde durch v. Hevesy und Seith kürzlich nach der eleganten Methode der radioaktiven Isotopen für ein bemerkenswert ausgedehntes Temperaturintervall bestimmt*. Die Ergebnisse sind, wie die genannten Forscher bereits hervorgehoben haben, in qualitativer Übereinstimmung mit den bisherigen Kenntnissen über die Ionenwanderung in diesen Stoffen, deren Temperaturabhängigkeit überdies von Seith mittels des elektrischen Leitungsvermögens genauer untersucht worden ist**. Die vorliegende Notiz soll die Auswertung der genannten Ergebnisse vervollständigen und zugleich eine Reihe von Versehen berichtigen, die in der Arbeit von Seith unterlaufen sind.

1. Nach Tubandt ist das feste PbJ_2 ein bipolarer Leiter, an dem bei 290° C für das Bleiion eine Überführungszahl von 0,67 gefunden worden ist***. Wenn der Leitfähigkeitsanteil k_i jeder von den beiden wanderungsfähigen Ionensorten durch eine van't Hoffsche Leitfähigkeitsformel

$$k_i = A_i \cdot e^{-E_i/T} \tag{1}$$

als Funktion der absoluten Temperatur T darstellbar ist, so kann das gesamte Leitungsvermögen k im allgemeinen nicht wiederum durch eine solche einfache Formel dargestellt werden. Aus dieser an sich geläufigen Überlegung hat Seith gefolgert, daß die logarithmische Leitfähigkeitskurve des PbJ_2, als Funktion von $1/T$ gezeichnet, keine gerade Linie ergeben sollte und hat dies durch seine Messungen bestätigt gefunden.

Der gemessene Verlauf soll nach Seith durch die zweigliedrige Formel

$$k = 2{,}99 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-10500/RT} + 2{,}69 \cdot 10^{4} \cdot e^{-27480/RT} \tag{?}$$

darstellbar sein. Die Nachrechnung zeigt jedoch, das dies nicht richtig ist. Fig. 1 gibt grobschematisch den empirischen Kurvenverlauf, der von

* G. v. Hevesy und W. Seith, ZS. f. Phys. **56**, 790, 1929.
** W. Seith, ebenda **56**, 802, 1929.
*** C. Tubandt, Landolt-Börnstein, Ergänzungsband 1927.

Seith in der übertrieben angedeuteten Weise durch zwei Geradenstücke approximiert wird. Ersetzt man den Faktor $2{,}99 \cdot 10^{-2}$ durch $3{,}84 \cdot 10^{-3}$, so wird das schwächer geneigte Geradenstück in Übereinstimmung mit einer Zeichnung von Seith im Temperaturgebiete von 155 bis 268°C durch das erste Glied von (?) einigermaßen befriedigend dargestellt — aber nur durch dieses Glied. Das zweite Glied — gleichfalls nur isoliert betrachtet — scheint das zweite, steiler geneigte Geradenstück der Fig. 1 darstellen zu sollen. Beide Glieder gemäß (?) zusammengenommen, ergeben dann natürlich für alle Meßtemperaturen zu große Leitfähigkeitswerte.

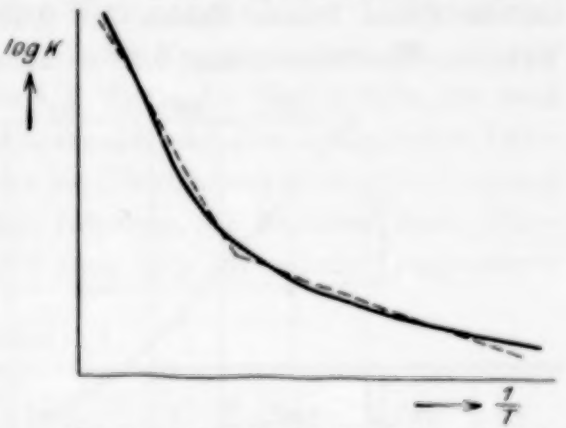


Fig. 1. Schematische Darstellung der Annäherung von Leitfähigkeitskurven fester Ionenleiter durch einen geknickten Geradenzug nach Phipps.

Die Approximation der tatsächlichen Leitfähigkeitskurve durch den geknickten Geradenzug der Fig. 1 wurde von Phipps und seinen Mitarbeitern angewendet, wobei jedes Geradenstück unabhängig vom anderen durch (1) dargestellt gedacht wird und daraus je eine Exponentialkonstante E_i errechnet werden kann*. Die von Phipps und seinen Mitarbeitern gegebenen provisorischen Darstellungen von Leitfähigkeitskurven sind demnach bewußt abschnittsweise. Es ist mir nicht klar geworden, ob Seith vielleicht diese abschnittsweise Darstellung mit der strengen einheitlichen, von mir benutzten allgemeinen Formel

$$k = A_I \cdot e^{-E_{I}/T} + A_{II} \cdot e^{-E_{II}/T} \quad ** \qquad (2)$$

verwechselt hat, nachdem er irrtümlich die Beziehung (2) von Phipps und Mitarbeitern entlehnt zu haben angibt.

2. Die Güte der Meßwerte ist nicht so groß, daß die — mathematisch an sich eindeutige — Exponentialanalyse des empirischen Verlaufs von k_{PbJ_2} auch praktisch völlig eindeutig vorgenommen werden könnte. Für den vorliegenden Zweck dürfte die numerische Darstellung

$$k_{PbJ_2} = 2{,}95 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-4140/T} + 8{,}0 \cdot 10^{4} \cdot e^{-14720/T} \qquad (3)$$

* T. E. Phipps, W. D. Lansing und T. G. Cooke, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 112, 1926; T. E. Phipps und E. G. Partridge, ebenda **51**, 1331, 1929.

** A. Smekal, ZS. f. Phys. **45**, 869, 1927; ZS. f. techn. Phys. **8**, 561, 1927; ZS. f. Elektrochem. **34**, 472, 1928.

ausreichend sein, die in Fig. 2 zusammen mit den Meßpunkten wiedergegeben ist. Man entnimmt dieser Figur, daß die Anpassung ziemlich weitgehend gelingt*, was für kompliziertere als Steinsalzgitter gar nicht ohne weiteres zu erwarten ist.

3. Es fragt sich nun, welche Deutung man der Beziehung (3) beizulegen hat. Für die Tubandtsche Meßtemperatur 290° C ($1/T = 0{,}001776$) errechnet sich nach (3) ein Gesamtleitvermögen des PbJ_2 von etwa $5{,}33 \cdot 10^{-7}$, für den Anteil des zweiten Exponentialgliedes daran $3{,}46 \cdot 10^{-7}$; das Verhältnis dieser beiden Zahlen ist 0,65, was mit der Tubandtschen Kationen-Überführungszahl 0,67 so nahe zusammenstimmt, daß ein Zufall

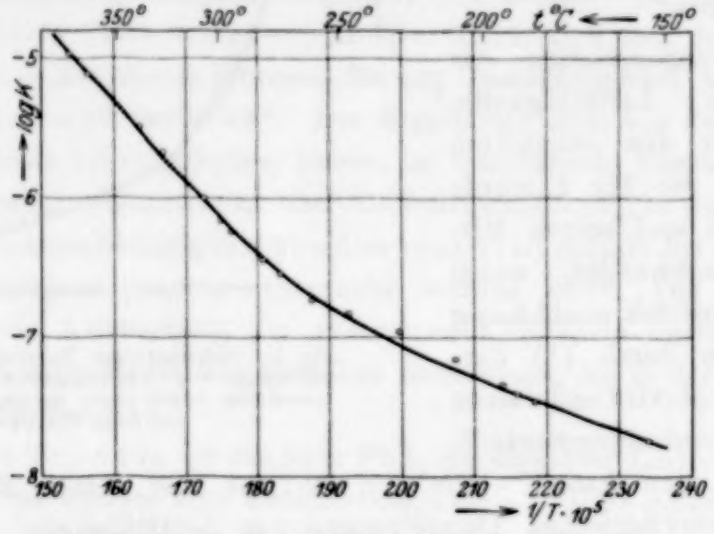


Fig. 2. Temperaturleitfähigkeitskurve des festen PbJ_2.

sehr verwunderlich wäre. Nun haben v. Hevesy und Seith aus dem Leitvermögen und der Tubandtschen Überführungszahl für 290°C** den Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen berechnet und mit dem direkten Ergebnis ihrer radioaktiven Rückstoßmessung übereinstimmend befunden. Nimmt man diese Übereinstimmung als gesichert an, dann muß das zweite Glied in (3) mit dem Kationenanteil des PbJ_2-Leitvermögens identisch sein, wenn auch noch der Temperaturkoeffizient dieses Gliedes mit jenem des Pb^{++}-Selbstdiffusionskoeffizienten praktisch gleichbedeutend ist; v. Hevesy und Seith finden mittels ihrer beiden radioaktiven Diffusionsmethoden für die exponentielle Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Pb^{++} in PbJ_2 $e^{-30000/RT}$ bzw. $e^{-30140/RT}$ oder rund

* Die in einer Berichtigung von W. Seith, ZS. f. Phys. **57**, 869, 1929, seither gegebene neue Formeldarstellung ist der Beziehung (3) numerisch merklich unterlegen (Zusatz bei der Korrektur).

** Bei v. Hevesy und Seith steht infolge eines Druckfehlers 390° C.

$e^{-15000/T}$. Die Übereinstimmung mit dem e-Faktor des zweiten Gliedes von (3) ist wohl so nahe, als es nach der Unsicherheit der numerischen Darstellung (3) und der Leitfähigkeitsmessungen erwartet werden kann*.

Die Richtigkeit der numerischen Folgerungen vorausgesetzt, hat man also

$$\left.\begin{aligned} &(a) \quad k_{PbJ_2} = k_{J^-} + k_{Pb^{++}}, \\ &(b) \quad k_{J^-} = 2{,}95 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-4140/T}, \\ &(c) \quad k_{Pb^{++}} = 8{,}0 \cdot 10^{4} \cdot e^{-14720/T}. \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

Sowohl der Anionen- wie der Kationenanteil des Leitvermögens sind demnach beim PbJ_2 durch einfache Exponentialformeln (1) darstellbar. Tabelle 1 enthält für die $1/T$-Werte des Meßbereichs die nach (3) berechneten Zahlenwerte der Größen (4) und ihre Briggschen Logarithmen sowie die daraus zu folgernden Überführungszahlen der Kationen und Anionen. Es wäre von großem Interesse, die letzteren durch Überführungsmessungen außer für 290°C auch noch für andere Temperaturen nachprüfen zu können.

Tabelle 1.

$\frac{1}{T} \cdot 10^5$	$\log k_{PbJ_2}$	$\log k_{J^-}$	$\log k_{Pb^{++}}$	$k_{PbJ_2} \cdot 10^7$	$k_{J^-} \cdot 10^7$	$k_{Pb^{++}} \cdot 10^7$	$n_{Pb^{++}}$	n_{J^-}
230	0,33 —8	0,33—8	0,185—10	0,215	0,214	0,0015	0,007	0,99
220	0,52 —8	0,51—8	0,825—10	0,331	0,324	0,007	0,02	0,98
210	0,715—8	0,69—8	0,465—9	0,519	0,490	0,029	0,056	0,94
200	0,94 —8	0,87—8	0,105—8	0,869	0,742	0,127	0,146	0,85
190	0,225—7	0,05—7	0,745—8	1,68	1,12	0,556	0,33	0,67
180	0,615—7	0,23—7	0,385—7	4,13	1,70	2,43	0,59	0,41
170	0,12 —6	0,41—7	0,025—6	13,18	2,57	10,61	0,80	0,20
160	0,70 —6	0,59—7	0,665—6	50,12	3,89	46,23	0,92	0,08
177,6 (~290°C)	0,727—7	0,273—7	0,539—7	5,335	1,875 (Tubandt beob.:	3,46	0,65 0,67	0,35 0,33)

4. Durch die Zerlegung (4) werden die am PbJ_2 erhaltenen experimentellen Ergebnisse in volle Analogie zu jenen an $PbCl_2$ gebracht. Die Temperaturabhängigkeit der Kationenwanderung ist hier nach den Diffusionsmessungen von v. Hevesy und Seith durch eine einzige van't Hoffsche Formel (1) dargestellt; da nach Tubandt beim $PbCl_2$ praktisch unipolare Ionenleitung vorliegt, gibt die von Seith bestimmte Leitfähigkeitsformel des $PbCl_2$ direkt das Temperaturgesetz der Anionenwanderung:

$$k_{PbCl_2} = k_{Cl^-} = 6{,}55 \cdot e^{-5535/T}, \qquad (5)$$

* Bei der Umrechnung vom Leitvermögen zum Diffusionskoeffizienten tritt in letzterem noch ein Faktor T auf, der hier in Anbetracht der großen Exponentialkonstante übergangen ist, dessen Berücksichtigung aber die Übereinstimmung noch etwas verbessern würde.

besitzt also gleichfalls die Gestalt (1). Die Unterschiede zwischen $PbCl_2$ und PbJ_2 sind nur in den numerischen Konstanten der Formeln ausgedrückt. Die Unipolarität des $PbCl_2$ vom Standpunkt wägender Überführungsmessungen gegenüber der Bipolarität des PbJ_2 beruht darauf, daß die Kationendiffusion nach den Ergebnissen von v. Hevesy und Seith um mehr als zwei Zehnerpotenzen langsamer, die Anionenwanderung dagegen um rund drei Zehnerpotenzen schneller erfolgt als beim PbJ_2, so daß die erstere trotz ihres großen Temperaturkoeffizienten auch in Schmelzpunktnähe nicht bis zur Größe der letzteren anzuwachsen vermag.

Die Abtrennungsarbeiten E („Auflockerungswärmen" nach v. Hevesy und Seith) von $PbCl_2$* und PbJ_2 sind der Übersicht halber in Tabelle 2 einander gegenübergestellt und zeigen den bereits früher für die Natriumhalogenide gefundenen** übereinstimmenden Gang mit den Gitterenergien***.

Tabelle 2. Abtrennungsarbeiten E der Bleihalogenide.

	Kation	Anion
$PbCl_2$ . .	17 900	5535
PbJ_2 . . .	15 000	4140

5. Die bisherigen Folgerungen sind unabhängig von jeder besonderen Auffassung von der Natur der Ionenwanderungsvorgänge. Nach den Ergebnissen meiner früheren Untersuchungen ist es auf Grund der Größenordnung der A-Konstanten in (4) und (5) jedoch unverkennbar, daß man die Kationendiffusion in den beiden Bleisalzen praktisch mit den „Gitter"-Kationen, die Anionenwanderung dagegen mit „Locker"-Anionen dieser Stoffe in Verbindung zu bringen hat. Tatsächlich fand Seith an $PbCl_2$-Pastillen verschiedener Herstellungsart bzw. Kristallgröße die für alle überwiegenden Lockerionenleiter charakteristische Veränderlichkeit der A-Konstanten („Aktionskonstanten" nach v. Hevesy und Seith); der

* Die in Tabelle 2 gegebene $PbCl_2$-Kationenabtrennungsarbeit ist einer Selbstberichtigung der Autoren, ZS. f. Phys. **57**, 869, 1929, entnommen worden (Zusatz bei der Korrektur, 18. Oktober 1929).

** Siehe SZ. f. techn. Phys. 8, 561, 1927, Tabelle 3; ZS. f. Elektrochem. **34**, 4,72 1928, Tabelle 2.

*** Nach den älteren Leitfähigkeitsmessungen von Sandonini und Turbandts Überführungsmessungen an $PbBr_2$ würde man für die Anionenleitung in diesem Stoffe die Beziehung erhalten: $k_{Br^-} = 1{,}53 \cdot 10^2 \cdot e^{-6900/T}$, deren „Abtrennungsarbeit" 6900 aus dem Gange der Tabelle 2 herausfiele. Ein sicheres Urteil über die Realität hiervon kann erst von Neumessungen erwartet werden.

in (5) benutzte A-Wert 6,55 stellt den an sublimiertem Material gefundenen Höchstwert dar.

Nachdem Beiträge der Locker-Kationen bzw. der Gitter-Anionen zu dem Leitvermögen im untersuchten Temperaturgebiete offenbar größenordnungsmäßig nicht in Betracht kommen, ist die angegebene besondere Kennzeichnung der Leitungsionen hier nur in Verbindung mit etwaigen künftigen Überführungsmessungen am PbJ_2 von Wichtigkeit. Der Kationenanteil des Leitvermögens wäre als „Gitterionenleitung" merklich unabhängig von der mechanischen, thermischen und chemischen Vorbehandlung eines PbJ_2-Präparates, der Anionenanteil dagegen würde als „Lockerionenleitung" von der Ein- oder Vielkristallnatur des Präparates sowie seiner mechanischen, thermischen und chemischen Vorgeschichte beeinflußt werden können. Mit jeder Änderung von k_{J^-} in (4) würde dann eine Änderung der Überführungszahlen zu erwarten sein, so daß diese durch die chemische Natur des Stoffes allein nicht vorbestimmt sein müßten.

6. Die Veranlassung zu den Leitfähigkeitsmessungen von Seith am PbJ_2 wurde durch die auf Phipps und seine Mitarbeiter zurückgehende Vermutung gegeben, daß ein Versagen der einfachen van 't Hoffschen Formel (1) stets mit dem Auftreten bipolarer Ionenleitung verbunden sein möchte. Aus der bisherigen Literatur ist jedoch bereits mit aller Klarheit zu erkennen, daß dieser Gesichtspunkt, wie schon früher festgestellt*, nicht zureichend ist. Einerseits gibt es in den Silberhalogeniden im ganzen Existenzbereich unipolare Leiter, für welche die Beziehung (2) erforderlich und zutreffend ist**, was in Verbindung mit den Hochtemperatur-Leitfähigkeitsdaten dieser Stoffe aus den Tieftemperaturmessungen von v. Hevesy und Rienäcker*** geschlossen worden ist. Sofern ein Stoff nicht über ein ausreichend großes Temperaturgebiet untersucht worden ist, muß außerdem ganz allgemein jede Behauptung über das Zureichen oder Nichtzureichen der Beziehung (1) zumindest als verfrüht angesehen werden. Die von Seith gegebene diesbezügliche Zusammenstellung ist daher nur hinsichtlich der Hochtemperaturmodifikationen einiger polymorpher Stoffe als endgültig gesichert zu betrachten, weil die Existenzgebiete in solchen Fällen naturgemäß beschränkt sind und deswegen abschließend geprüft werden konnten.

---

* Vgl. ZS. f. Elektrochem. **34**, 472, 1928.

** Siehe etwa A. Smekal, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 60, 1929, Tabelle 2.

*** G. v. Hevesy, ZS. f. Elektrochem. **34**, 468, 1928, Tabelle 1.

Andererseits finden sich in den Alkalihalogeniden Stoffe, die wohl bei höheren Temperaturen bipolare Leiter sind und deren Leitvermögen die allgemeine Beziehung (3) erforderlich machen*, für die aber nachgewiesen worden ist, daß der raschere Leitfähigkeitsanstieg bei höheren Temperaturen nur in untergeordnetem Maße durch das Hinzukommen der zweiten Ionensorte beeinflußt wird. Die Notwendigkeit des allgemeinen Temperaturgesetzes (2) für jede einzelne Ionenart** hat gezeigt, daß die primäre Ursache der Abweichungen von der van 't Hoffschen Beziehung (1) hier nichts mit der Bipolarität der Ionenleitung zu schaffen hat, sondern durch das gleichzeitige Vorhandensein von Lockerionen und Gitterionen derselben chemischen Ionenart im festen Leiter bedingt wird. Abweichungen von der van 't Hoffschen Beziehung (1) können also mannigfache Ursachen haben. Unter den bisher genauer durchgemessenen festen Salzen ist das PbJ_2 das einzige, für das die Bipolarität der Ionenleitung bei höheren Temperaturen als alleinige Ursache des zweigliedrigen Leitfähigkeits-Temperaturgesetzes (2) angenommen werden kann — und auch dies erst auf Grund der vorstehenden numerischen Betrachtungen.

7. Anhang. Zur Theorie der Platzwechselreaktionen im festen Zustande. Durch die eindeutige Trennung von Anionen- und Kationenwanderung bei $PbCl_2$ und PbJ_2 eröffnet sich die Möglichkeit, Schlüsse zu ziehen auf den Mechanismus der „Platzwechselreaktionen" dieser festen Stoffe mit festem BaO, deren Untersuchung man Hedvall verdankt***. Werden zwei im festen Zustande miteinander reaktionsfähige Stoffe in Pulverform gemischt und erwärmt, so tritt bei einer ziemlich scharf definierten Temperatur („Verpuffungstemperatur") ein bedeutender wechselseitiger Umsatz ein; natürlich läuft die Reaktion auch schon bei tieferen Temperaturen an, so daß der deutliche Schwellenwert nur durch den steilen Temperaturkoeffizienten vorgetäuscht wird. Wie Hedvall durch Kombination verschiedener fester Reaktionspartner festgestellt hat, wird die Verpuffungstemperatur stets durch einen dieser Partner maßgebend bestimmt. Tabelle 3 enthält als Beispiele hierfür

* Entgegen einer irrtümlichen Bemerkung von Seith sind diese Beziehungen bisher nur für die Natriumhalogenide angegeben worden; über die Kaliumhalogenide soll auf Grund der Ergebnisse von T. E. Phipps und E. G. Partridge (l. c.) demnächst berichtet werden.

** Siehe ZS. f. Elektrochem. **34**, 472, 1928 und ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 60, 1929, Tabelle 3.

*** J. A. Hedvall, ZS. f. anorg. Chem. **128**, 1, 1923; **135**, 49, 1924; **170**, 71, 1928; Svensk Kem. Tidskr. **40**, 65, 1928.

einige der Hedvallschen Pulverreaktionen; die Reaktionen der Oxyde mit Komplexanion-Verbindungen sind offenbar durch die Oxyde bestimmt, die Halogenidreaktionen dagegen durch die Halogenide — ersichtlich, weil es sich bei letzteren um niedrigere Verpuffungstemperaturen handelt, als die für BaO charakteristische Temperatur. Bemerkenswert ist, daß die Verpuffungstemperaturen in der Richtung Chlorid → Jodid für die Kuprohalogenide den entgegengesetzten Gang zeigen wie für die Blei- und Nickelhalogenide.

Tabelle 3. Verpuffungstemperaturen Hedvallscher Pulverreaktionen.

Reaktion	t °C
$BaO + CaCO_3 = BaCO_3 + CaO$	344
$BaO + CaSO_4 = BaSO_4 + CaO$	370
$3\,BaO + Ca_3(PO_4)_2 = Ba_3(PO_4)_2 + 3\,CaO$	340
$BaO + CaSiO_3 = BaSiO_3 + CaO$	354
$SrO + CaCO_3 = SrCO_3 + CaO$	464
$SrO + CaSO_4 = SrSO_4 + CaO$	451
$3\,SrO + Ca_3(PO_4)_2 = Sr_3(PO_4)_2 + 3\,CaO$	450
$SrO + CaSiO_3 = SrSiO_3 + CaO$	454
$BaO + 2\,CuCl = BaCl_2 + Cu_2O$	270
$BaO + 2\,CuBr = BaBr_2 + Cu_2O$	312
$BaO + 2\,CuJ = BaJ_2 + Cu_2O$	340
$BaO + PbCl_2 = BaCl_2 + PbO$	273
$BaO + PbBr_2 = BaBr_2 + PbO$	248
$BaO + PbJ_2 = BaJ_2 + PbO$	etwa 200
$BaO + NiCl_2 = BaCl_2 + NiO$	312
$BaO + NiBr_2 = BaBr_2 + NiO$	272

Jedenfalls wird der Reaktionsfortschritt durch die Diffusionsvorgänge in den Reaktionspartnern bestimmt, außerdem natürlich auch durch jene in der entstehenden Reaktionsschicht, die aber für eine Betrachtung der Verpuffungstemperaturen in erster Annäherung unberücksichtigt bleiben können. In Tabelle 4 sind demgemäß die Diffusionsgrößen für

Tabelle 4.

	$PbCl_2$, 273 °C	PbJ_2, 200 °C
$\log D_{Pb^{++}}$	— 8,306	— 8,39 — 8,03
$\log k_{Anion}$	— 3,59	— 7,335

die reaktionsbestimmenden Bleisalze bei den experimentell bestimmten Verpuffungstemperaturen zusammengestellt. Für die Pb^{++}-Ionen sind

nach den Ergebnissen von v. Hevesy und Seith direkt die Logarithmen der Diffusionskoeffizienten in cm^2/Tag ermittelt worden, für die Anionen wurden aus den Daten der vorangegangenen Abschnitte der Bequemlichkeit halber nur die Logarithmen der Leitfähigkeitsanteile angegeben, wobei für PbJ_2 die Tabelle 1 Verwendung gefunden hat. Man sieht, daß die Diffusionskoeffizienten der Bleiionen in beiden Fällen übereinstimmen, während für die Anionen ein Unterschied um vier Zehnerpotenzen vorhanden ist. Nachdem die energetischen Bedingungen für die Umsetzung

$$BaO + Pb'' = PbO + Ba''$$

überdies in beiden Fällen praktisch die gleichen sind, wird man schließen dürfen, daß der Reaktionsmechanismus hier im wesentlichen durch diese Reaktionsgleichung bestimmt sein muß und der Anionendiffusion der Bleisalze keine besondere Mitwirkung zukommt. Das ist um so bemerkenswerter, als schon im Falle des PbJ_2 bei 200° C ($1/T = 0{,}002\,114$) der Leitfähigkeitsanteil der Kationen nach Tabelle 1 nur 5 % beträgt, also bei beiden Reaktionen ein sehr bedeutender Überschuß an beweglichen Anionen in der Reaktionszone zur Verfügung wäre.

Als Ergebnis findet man somit, daß die Verpuffungstemperaturen der beiden Bleihalogenidreaktionen durch dieselbe Grenzkonzentration der Bleiionen in der Reaktionszone gekennzeichnet sind.

Nachdem die Verpuffungstemperatur der Bleijodidreaktion nur angenähert mit 200° C bestimmt worden ist, kann man diese Temperatur aus jener der Chloridreaktion unter der ausdrücklichen Voraussetzung berechnen, daß der Diffusionskoeffizient der Bleiionen in beiden Fällen derselbe ist. Man erhält so aus den Ergebnissen der Rückstoßmessungen an PbJ_2 von v. Hevesy und Seith die Temperatur 203° C, nach jenen der Alphastrahlenmethode 191° C, was mit dem Annäherungswerte 200° C ausgezeichnet zusammenstimmt. Ferner kann man aus der gleichen Annahme folgern, daß der Diffusionskoeffizient der Bleiionen im festen $PbBr_2$ bei der Verpuffungstemperatur dieses Stoffes mit jenem des $PbCl_2$ bei seiner Verpuffungstemperatur übereinstimmt. Als erster Anhaltspunkt für die noch nicht untersuchte Diffusion der Bleiionen im festen $PbBr_2$ ergibt sich somit

$$D^{248^0\,C}_{PbBr_2} = 4{,}9 \cdot 10^{-9}\ cm^2/\text{Tag}.$$

Der Gang der übrigen Halogenid-Verpuffungstemperaturen in Tabelle 3 spricht dafür, daß bei den Nickelhalogeniden ähnliche Verhältnisse vor-

liegen wie bei den Bleihalogeniden. Für die einwertigen Kuprohalogenide kommen dagegen jedenfalls veränderte Bedingungen in Betracht. Sollte es hier auf die der früheren verwandte Reaktionsgleichung

$$BaO + 2\,Cu^{+} = Cu_2O + Ba^{++}$$

ankommen, dann müssen ja zwei voneinander unabhängig gewanderte Cu^{+}-Ionen zufällig am Orte eines reaktionsfähigen BaO zusammentreffen, damit die Umsetzung möglich wird. Hierzu ist eine größenordnungsmäßig ganz erheblich höhere Konzentration beweglicher Cu^{+}-Ionen in der Reaktionszone erforderlich, als Pb^{++}-Ionen bei den Bleihalogenidreaktionen. Dies wird durch die Tatsache bestätigt, daß die Cu^{+}-Diffusion der Kuprohalogenide, beurteilt nach dem Cu^{+}-Ionenleitvermögen dieser Stoffe*, um mehrere Zehnerpotenzen rascher erfolgt, als jene der Bleiionen in den Bleihalogeniden, wogegen die Verpuffungstemperaturen in beiden Fällen nahezu von gleicher Größe sind (Tabelle 3). Für die Höhe der Verpuffungstemperaturen kann hier also nicht mehr die Größe des Diffusionskoeffizienten schlechthin maßgebend sein. Tatsächlich findet man auf Grund der bisher analysierten Leitfähigkeitsdaten**, daß die für die Verpuffungstemperaturen ermittelten Diffusionskoeffizienten voneinander verschieden sind, wobei sich für CuCl ein kleinerer Wert als für CuJ ergibt. Soweit auf Grund der Leitfähigkeitsformeln eine Unterscheidung zwischen der Anzahl der wanderungsfähigen Teilchen und der Beweglichkeit des Einzelions bereits möglich ist***, ergibt sich, daß unter vergleichbaren Bedingungen die Anzahl der beweglichen Cu^{+}-Ionen im CuJ größer, ihre Beweglichkeit dagegen kleiner sein dürfte als im CuCl. Eine Korrespondenz mit dem Gang der Verpuffungstemperaturen scheint demnach nur mit den Wanderungsgeschwindigkeiten vorzuliegen****, was ganz im Sinne der angeschriebenen Reaktionsgleichung wäre. Um bei den Kuprohalogenid-Reaktionen zu quantitativen Aussagen vordringen zu können, muß jedoch wohl noch eine weitere Klärung der experimentellen und theoretischen Voraussetzungen abgewartet werden.

---

* C. Tubandt, E. Rindtorff und W. Jost, ZS. f. anorg. Chem. **165**, 195, 1927 (CuJ); W. Biltz und W. Klemm, ZS. f. phys. Chem. **110**, 318, 1924 (CuCl). Die von Tubandt in der erstgenannten Veröffentlichung angekündigten neuen Untersuchungen über CuCl und CuBr sind bisher noch nicht erschienen.

** Vgl. etwa ZS. f. Elektrochem. **34**, 472, 1928, Tabelle 2.

*** Siehe ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 60, 1929.

**** Dies wurde bereits früher hervorgehoben: A. Smekal, Wien. Anz. 1928, S. 62; Naturwiss. **16**, 262, 1928.

Ergebnisse.

1. Berichtigung der von Seith gegebenen numerischen Formeldarstellung für die Temperaturabhängigkeit der bipolaren Ionenleitung des PbJ_2:

$$k = 2{,}95 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-4140/T} + 8{,}0 \cdot 10^{4} \cdot e^{-14720/T}.$$

2. Nachweis der numerischen Übereinstimmung des zweiten Gliedes dieser Darstellung mit dem Kationenanteil des Leitvermögens.

3. Im Gegensatz zu allen bisher bekannten festen Ionenleitern mit zweigliedriger Leitfähigkeitsformel ist letztere beim PbJ_2 nach 2. allein auf die Bipolarität des Leitvermögens bei höheren Temperaturen zurückführbar.

4. Die Abtrennungsarbeiten der Leitungsanionen und -kationen von $PbCl_2$ und PbJ_2 zeigen den gleichen Gang wie die Gitterenergien.

5. Wegen des Lockerionencharakters des Leitfähigkeitsanteiles der Anionen gegenüber dem Gitterionencharakter des Kationenanteiles ergibt sich die Möglichkeit, daß die Überführungszahlen bipolarer fester Ionenleiter von der Art des PbJ_2 nicht durch die chemische Beschaffenheit des Stoffes allein vorbestimmt sind, sondern von der Struktur des Leiters (Korngröße, thermische Vorgeschichte usw.) abhängig sein könnten.

6. Die Verpuffungstemperaturen der Hedvallschen Pulverreaktionen von BaO mit $PbCl_2$ und PbJ_2 sind durch übereinstimmende Werte des Diffusionskoeffizienten der Bleiionen in den beiden Bleisalzen gekennzeichnet.

Schladming, den 20. September 1929.

Metallreflexion III.

Optik der Alkalimetallablagerungen auf Glas (I. Mitteilung).

Von **Ingo Ebeling** in Biebrich a. Rh.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. September 1929.)

Im Durchlässigkeitsspektrum dünner farbiger Schichten von Kalium und Rubidium werden Selektivitäten im nahen Ultrarot entdeckt und ausgemessen; es bleibt vorläufig unentschieden, ob die Absorptionsstreifen durch die Formfaktoren, die für derartige „kolloidale" Alkalimetallhäute in Betracht kommen (Teilchengröße, Teilchenabstand, Teilchenform), hervorgerufen werden (Mie, Wood, Gans) oder ob es sich um Bandenspektra handelt. — Die Arbeiten und Hypothesen von Gudden und Pohl, Ebeling und Wood werden im Einleitungs- und Schlußkapitel erörtert.

Bevor ich über meine Beobachtungen an dünnen farbigen Schichten der Alkalimetalle Bericht erstatte, seien die experimentellen Ergebnisse und die Hypothesen zusammengestellt, die bis jetzt auf dem verwandten Gebiet derjenigen Färbungen von Salzen vorliegen, die durch metallische Amikronen und Submikronen hervorgerufen sind, damit möchte ich gleichzeitig an den vor einiger Zeit (1925) gemachten Vorschlag des Verfassers erinnern, die Farben der massiven Metalle (einschließlich der Kolloide) versuchsweise aus den Farben ihrer (einatomigen) Dämpfe herzuleiten.

Das natürlich vorkommende gelbe Steinsalz (und ebenso das künstlich verfärbte) besitzt nach Przibram, Bayley und Gyulai ein Absorptionsband bei 465 mμ; Gyulai hat es zum ersten Mal unter Berücksichtigung der von Gudden und Pohl* am Diamanten gefundenen „Erregung" aufgenommen**. Durch Abkühlung verschiebt sich das Ab-

---

* B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **30**, 14—23, 1924.

** Z. Gyulai, Ebenda **33**, 251—260, 1925; **35**, 411—420, 1926. [K. Przibram, Phys. ZS. **25**, 641 (640—643), 1924 und P. L. Bayley, Phys. Rev. **23**, 771, 1924, messen 460 mμ, während Gyulai 470 mμ angibt, aber seinen Kurven entnimmt man 465 mμ; auch Gudden und Pohl tun dies (siehe Anm. * auf folg. Seite).] Diese Gleichheit im Spektrum des so verschieden hergestellten gelben Salzes (nur die Untersuchung gelb umgefärbten Salzes, das man durch vorsichtiges Erhitzen aus dem blauen gewinnen kann, steht noch aus) ist nicht weiter überraschend, wenn man die Vorstellung über den Träger dieser Färbung annimmt, zu der die Göttinger Physiker gelangt sind; dafür ist aber die spektrale Gleichheit natürlich vorkommenden und künstlich verfärbten blauen Steinsalzes [Gyulai, **35**, 418 Mitte

sorptionsband von 465 mμ (bei + 300° abs.) auf 455 mμ (bei + 81° abs.) und schließlich auf 383 mμ (bei + 21° abs.); extrapoliert man auf den absoluten Nullpunkt, so liegt es wohl bei ~ 380 mμ, und wird dieser Wert nun durch $n_{NaCl\ (380\ m\mu)}$ dividiert, so ergibt sich 243 mμ, d. h. nahezu die Seriengrenze des neutralen Natriumatoms (241 mμ)*. Die Göttinger Forscher gelangen immer mehr zu der Ansicht, daß die Gelbfärbungen (durch Röntgenlicht oder durch Hineindiffundieren von Natriumdampf) von einzelnen Na-Atomen herrühren, wobei deren Ionisierungsfrequenz durch die Umgebung verbreitert und in Richtung längerer Wellen verschoben ist**. Pohl und Rupp nennen die amikronische, „atomare" Verfärbung von Salzen eine „Fremdfärbung erster Art"; sie sehen in dem Gebilde 465 mμ die stark verbreiterte und verschobene Absorptionsserie des neutralen Natriumatoms und in einem zweiten, schwächeren Absorptionsstreifen, den Ottmer später mitteilt, die Resonanzlinie des Natriumatoms***.

Etwas früher hat I. Ebeling**** ganz das entsprechende für kompakte Metalle und Submikronen angenommen, was oben für Amikronen angenommen wird (nur ist es für die größeren Teilchen wesentlich unwahrscheinlicher): daß im Spektrum des festen Metalls das Spektrum des Dampfes wiedererkannt werden kann, also z. B. daß die bekannte Diskontinuität im Reflexionsspektrum des Silbers und die Gelbabsorption des blauen Steinsalzes mit der Grundlinie der Metalldämpfe in Beziehung stehen; er erinnerte dabei an die Arbeiten Humphreys und Duffields über den Druckbogen, wonach sich innerhalb der Bandenspektren, die sich zumal bei Ag aus „Flügeln" der verbreiterten Linien ent-

---

(411—420), 1926] um so auffallender, da hieraus in der Tat zu folgen scheint, daß nicht vorwiegend die Teilchengröße für die Färbung maßgebend ist.

* B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **34**, 253—254 (249—254), 1925.

** ZS. f. Phys. **35**, 419 (411—420), 1926 [andere Fälle: **35**, 416—417, 417 Fußnote 2, 1926 und **34**, 245—248, 247, 248, 1925]; **31**, 299—300 (296—304), 1925. Siehe auch Przibram, ebenda **20**, 204, 206 (196—208), 1923. — [Siedentopf, Phys. ZS. **6**, 859 (855—866), 1905, schrieb über das hellgelbe Steinsalz: „Ich nehme in demselben eine amikroskopische Verteilung von Natriummolekülen oder sehr kleinen Molekularaggregaten an".]

*** R. Pohl u. E. Rupp, Über Alkalihalogenidphosphore, Ann. d. Phys. **81**, 1162, Fußnote 2 (1161—1166), 1926. R. Ottmer, ZS. f. Phys. **46**, 806—807 (788—813), 1928, hat an NaCl ein „sekundäres" Maximum bei 720 mμ gemessen, das also dem Hauptmaximum 465 mμ entspricht, und an KCl eines bei 815 mμ, das dem von W. Flechsig, ZS. f. Phys. **36**, 614 (605—614), 1926, an KCl gefundenen Hauptmaximum 563 mμ entspricht.

**** I. Ebeling, Metallreflexion II, ZS. f. Phys. **32**, 500 (498—501), 1925 („l. c. II").

wickeln, das Intensitätsmaximum nach Rot zu verschiebt, bis die Banden einer „kontinuierlichen" Emission Platz machen. Ob hierbei nun mehr-als-∽2-atomige Metallmoleküle mitwirken, steht natürlich dahin*, und erst recht ist es fraglich, ob ein mehr-als-∽1000-atomiges Metallmolekül (Submikron)** noch ein ähnliches Emissions- und Absorptionsspektrum hat, wie es der einatomige Dampf besitzt. Für die Farben der Metallspiegel mag man bei der weitgehenden Verdichtung der Materie im festen Metall an eine „Druckverschiebung" der Resonanzlinien denken***. — Zwischen dem massiven Metall und dem (aufgelagerten oder eingebetteten) Kolloidteilchen steht das eindimensionale Kolloid, wenn man die dünnen zusammenhängenden Schichten so nennen will****.

---

* W. Grotrian, ZS. f. Phys. **18**, 171 (169—182), 1923, bringt mit der auffallenden Verbreiterung der Pb-Absorptionslinie 2833 ein viel besseres Beispiel für die noch wenig erforschten Fälle (Wood, Franck und Grotrian und andere), wo (vermutlich) 2-atomige Moleküle, in denen die Atome nur eine lose Bindung eingehen, ihre Spektra genau an der Stelle oder dicht bei der Stelle der Atomlinien entwickeln; siehe auch die schönen Aufnahmen vom „fluting" der Cd-Linie 2288 (J. G. Winans, Phil. Mag., Märzheft 1929).

** Metallsubmikronen (ihr Größengebiet ist ∼ 6 bis 150 mμ) werden z. B. die Oberfläche einer verdampfenden Schmelze zugleich mit den Gasatomen verlassen: Vor kurzem wurde eine Untersuchung bekannt, die aus der Beobachtung minutenlang andauernder Interferenzerscheinungen ein Vorkommen kondensierter Teilchen direkt über „gestörten" Flüssigkeitsoberflächen folgert: durch einfaches Durchstechen einer Alkohol- oder Benzoloberfläche mit einem Glasstab werden Teilchen von ∼ 29 bzw. 47 mμ Radius gebildet (Z. Wolkowa, ZS. f. Phys. **53**, 708, 1929). — Der Siedeprozeß ist mit Sicherheit als eine fortdauernde (nicht nur einmalige) „Störung" der Oberfläche zu betrachten; die ausgeschleuderten Teilchen gelangen nur zum Teil wieder zur Oberfläche zurück: durch die Versuche von Duhme und Lotz (Die Naturwissensch. **14**, 883, 1926) wird die Existenz von Hg-Nebeltröpfchen im Dampfstrom des überdestillierenden Hg wahrscheinlich gemacht. [Darin läge meines Erachtens eine sehr brauchbare Erklärung für die Bildung der farbigen Alkalimetallschichten aus Teilchen, die jeweils annähernd gleiche Größe und gleichen Abstand haben (siehe Schlußkapitel der Arbeit).] — Ein derartiger Vorgang braucht die Entstehungsmöglichkeit von 2- bis 1000 atomigen (bzw. 1000- bis 2 atomigen) Metallmolekülen (d. h. von Amikronen) nicht auszuschließen.

*** Es steht der Annahme nichts im Wege, daß ein den Silberresonanzlinien entsprechendes Maximum der Silberreflexion, das sich ans Minimum bei 316 mμ anschließt, noch weiter als die Resonanzlinien (3281, 3383) nach langen Wellen zu liegt. Ähnlich möchte ich (vorbehaltlich aller Modifikationen, die durch die Teilchengröße gemäß der Mieschen Theorie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908, hineinkommen) entweder nur das bei 635 mμ gelegene (stärkste) Absorptionsmaximum des blauen Steinsalzes (Gyulai) oder besser alle vier (also auch 530, 440 und 365 mμ) dem gelben Natriumdublett zuordnen.

**** Wortbildungen wie zweidimensionaler Dampf, eindimensionales Gas sind längst gebräuchlich. [NB.! Ein zweidimensionales Kolloid wäre ein äußerst feiner Faden (z. B. Quarzfaden).]

Kurze Zusammenstellung meiner Ergebnisse, die in der Hauptsache wohl an unzusammenhängenden Schichten (d. h. an „aufgelagerten Kolloidteilchen") gewonnen sind.

1. Dünne Schichten aus weitgehend gasfreiem Kalium und Rubidium*, die durch vorsichtiges Aufdestillieren** in (wasserhautbedeckten) Vakuumgefäßen erhalten wurden, kommen vorzugsweise in zwei ganz verschiedenen

* Das Kalium (unter Petroleum aufbewahrt) war in bekannter Weise durch Auskochen und langsames Weiterdestillieren im Hochvakuum gereinigt und in Ampullen gefüllt (z. B. 40 mm lang und von 4 mm Lichte), oder es war aus den Chloriden entwickelt (wie Rb und Cs). Diese jetzt viel gebrauchte Reduktion im Vakuum mit Calciumspänen [sie stammt nicht von I. C. McLennan und D. S. Ainslie (1923), sondern von L. Hackspill, C. R. **141**, 106—107, 1905] läßt sich in Hartglasröhren (am besten verarbeitet sich grünes bis blaugrünes Verbrennungsglas) von der aus Fig. 1 ersichtlichen Form und Wandstärke bei Rotglut (nach langsamem

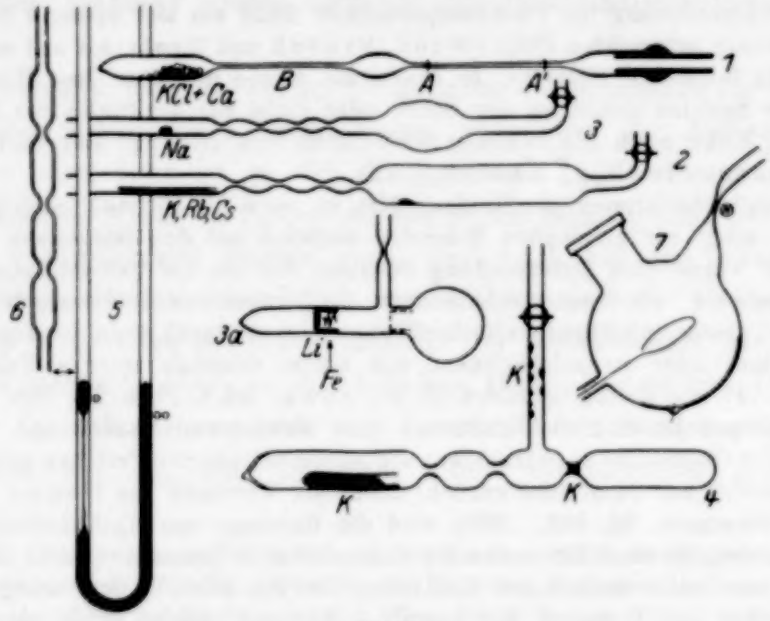


Fig. 1.
1, 3, 3a grünes Verbrennungsglas, 2, 4, 7 Gundelachglas, 5, 6 klares Quarzglas.

Entgasen und Trocknen) ohne Verluste ausführen. [Man sieht oftmals Abbildungen, wo sich nach dem Austritt aus dem Ofen der Weg nach dem Hahn (!) und dem Rezipienten verzweigt.] Bei A und A' wird abgeschmolzen (Ampulle ist 60 bis 70 mm lang und hat 1 mm Lichte); B bleibt frei.

** Dies und zuvor das Reinigen des Inhaltes der geöffneten Ampulle [d. h. das Zersetzen des an der Öffnung rasch entstandenen Hydroxyds (H. Elster und W. Geitel, Phys. ZS. **12**, 609—614, 1911, siehe S. 612, 2. Sp.: Wasserstoffbildung!)] erfolgten im Rohr 2 der Fig. 1. Nachdem eine kleine Menge Metall im linken Rohrteil hoch erhitzt worden ist und langsam die mittleren Verengungen passiert hat, wird es im rechten, dünnwandigen (Beobachtungs-)Rohr zu einem Tropfen zusammengetrieben; dann läßt man das zur Herstellung der Schichten vorbereitete Rohr abhühlen. Dessen Wände sind also nicht sorgfältig entgast.

Durchsichtsfärbungen vor: von Kalium gibt es grüne und purpurrote (violette) Schichten, von Rubidium zart violettrote und rein blaue. — Das violette Kalium leuchtet im Lichtkegel der Nernstlampe in lebhaft grünem Streulicht (daher ist im Spektrum des durchgelassenen Lichtes ein stark ausgeprägtes Absorptionsband im Grün zu beobachten), während alle grünen Kaliumschichten im kurzwelligen Ultrarot ein Absorptionsmaximum bei 1,18 μ zeigen, das für die einzelnen Präparate um $\pm$ 0,1 μ schwankt; ob diese Absorption auch durch Zerstreuung (des Ultrarot) zustande kommt, ist noch nicht untersucht. — Das blaue Rubidium liefert starkes Streulicht (ein blaustichiges Rot), im Gegensatz dazu streuen die

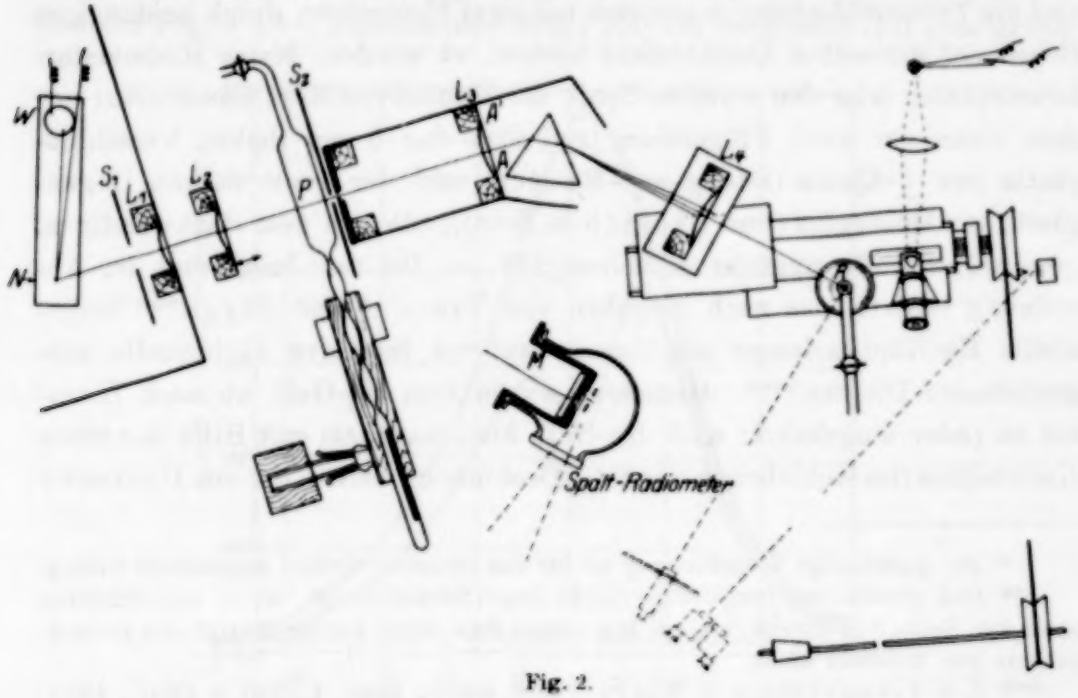


Fig. 2.

zart violettroten Schichten, die, gegen die schwach beleuchtete Tischplatte als Hintergrund betrachtet, auf beiden Seiten „schwarz" aussehen, sehr wenig (ein schwärzliches Grün) und haben einen Absorptionsstreifen ganz im Gebiet der nichtstreuenden Kaliumschicht: ein Präparat hatte den seinen bei $1{,}10_3$ μ, ein anderes bei 1,32 μ (siehe Fig. 4). — Eine Verschiebung des Mittels nach Rot gegenüber dem des Kaliums ist vorerst zufällig gegeben.

Hier sei die einfache, aber als brauchbar befundene Spektralanordnung beschrieben, mit der die Schichten auf Absorptionsspektra im kurzwelligen Ultrarot untersucht wurden (siehe Fig. 2). *N* ist der Nernststift (für 200 Volt, 0,5 Amp.; 0,8 mm Durchmesser), in großem Pappkasten vor Luftzug geschützt und durch den Eisenwiderstand *W* (für 20 Volt) konstant

gehalten. L_1 ($r = 41$ mm, Durchmesser $= 35$ mm, $\perp$ zur Achse) ist eine feststehende, L_2 eine verschiebbare Quarzlinse, mit deren Hilfe die Chromasie des L_3 ausfüllenden Bündels hinreichend gleichgehalten werden konnte, wenn die Röhren (bei P) gegen Flüssigkeitströge ausgetauscht werden mußten. Der Monochromator besteht aus dem 0,15 mm breiten Spalt, der feststehenden Quarzlinse L_3 ($r = 54$ mm, Durchmesser $= 40$ mm, $\perp$ zur Achse), dem Flintglasprisma (0118 Jena, von Steeg und Reuter geliefert) und L_4, die auf einem Zeiss-Komparator (1 Umdrehung $= 0{,}3$ mm) über 12,5 mm verschoben werden konnte*; dieser wurde vom Beobachterplatz aus durch Gummitransmission bedient. Das Radiometerspiegelchen (in R) und die Trommeldrehungen konnten mit zwei Fernrohren durch beidäugiges Sehen auf demselben Gesichtsfeld beobachtet werden. Meine Radiometerkonstruktion trug den zweiten Spalt des Monochromators unmittelbar vor dem einen der zwei Flügelchen [zwischen der 3 mm dicken Verschlußplatte aus $\perp$-Quarz (Steeg und Reuter) und der 1 mm dicken Gegenplatte aus Quarzglas (von Ulbrich in Jena)]; alles an dem starkwandigen, geschwärzten Messingrohr M befestigt**. — Bei der Justierung der Anordnung leistete eine nach Angaben von Vincent und Biggs*** hergestellte Hg-Kapillarlampe als lineare, äußerst intensive Lichtquelle ausgezeichnete Dienste****. Gemessen wurde vom Hg-Gelb ab nach Ultrarot zu (oder umgekehrt: nach Hg-Gelb hin), nachdem mit Hilfe der roten Kaliumlinie (im Kohlebogen mit K Cl-Dochtanode) sowie der von Dreisch†

---

* Die geradlinige Verschiebung ist für das benutzte Gebiet angenähert richtig.

** Daß gerade das langwellige Licht dann fokussiert ist, wenn der Schlitten nach der Seite der kurzen Wellen hin verschoben wird, beeinträchtigt die Brauchbarkeit der Methode nicht.

*** J. H. Vincent und G. D. Biggs, Journ. scient. instr. **1**, Heft 8 (Mai), 1924; ref. von F. Güldenpfennig, Die Naturwissensch. **13**, 245—246, 1925.

**** Fig. 1^5. — Einige Erfahrungen mit dieser empfehlenswerten Quarzlampe: Angabe der Erfinder: 4 cm lange, 0,3 mm weite Kapillare von 5 mm äußerem Durchmesser; meine Beobachtungen: brennt (frisch gefüllt) bei 220 Volt/$\sim$ 0,08 Amp. auf 10 bis 15 mm Länge genau in der Mitte der Kapillarenlänge mehrere Stunden; die Quecksilberfüllung (Hg purissimum der Drogisten genügt) muß erneuert werden, um die sehr zeitraubende Reinigung zu umgehen, sobald sich Schmutzteilchen an der Wandung zeigen oder im Bogen tanzen (offenbar Eisenamalgam von den dicken Elektrodendrähten; zweckmäßig wird man die Stromzuführungen aus Wolfram nehmen, wie es im Heraeusschen Punktlämpchen Verwendung gefunden hat). Das Auskochen des Hg nimmt man in der Lampe selbst an der Wasserstrahlpumpe vor ($\perp$-Stück-Zuführung zu den beiden Schenkeln); am besten geht es in Quarzröhren mit mehreren Einschnürungen von 1 mm Lichte (Fig. 1^6), die von Heraeus in vorzüglicher Ausführung geliefert werden und die man leicht (bei $\leftrightarrow$) an die Lampe anschmelzen kann.

† Th. Dreisch, ZS. f. Phys. **30**, 200, 1924; **49**, 380, 1928.

gemessenen Wasserbanden 0,99 und 1,47 μ folgender Dispersionsverlauf für die Anordnung bestimmt war: 0,578 μ (bei 83,35 mm), 0,768 μ (bei 86,96 mm), 0,99 μ (bei 88,82 mm), 1,47 μ (bei 91,34 mm).

Die Aufnahme der Absorptionsspektren ging meist so vor sich, daß man nacheinander die Durchlässigkeit für das beschlagene und für das blanke* Rohr maß (Einklappvorrichtung mit Glasschliff und gläsernem Widerlager), gleichsinnig nach zunehmenden Wellenlängen oder nach abnehmenden. Ein Meßpunkt erfordert etwa eine halbe Minute ($\sim$ 10 Sekunden bis zur vollkommenen Einstellung, 20 Sekunden für Notieren und Einstellungskontrolle und Weiterdrehen). Als Beispiel für die Meßsicherheit sind auf Fig. 3 zwei zusammengehörige Kurven mitgeteilt (für eine grüne,

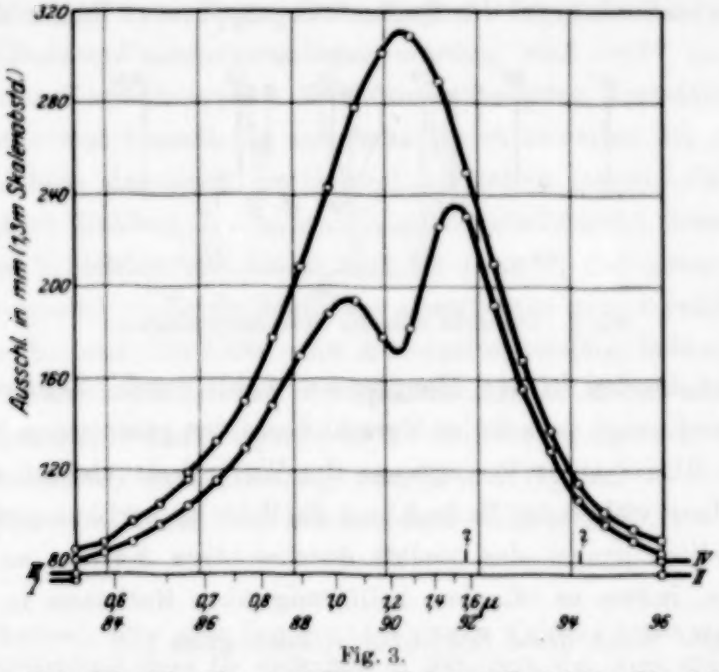


Fig. 3.
Glas allein III ▸ IV, Glas + K-Film, Präparat Nr. 6 (siehe Fig. 4) I ▸ II.

kaum sichtbare Kaliumschicht), wo die untere zwischen den Nullpunkten I und II, die obere zwischen den Nullpunkten III und IV aufgenommen wurde; die langsam verlaufenden sowie die kleinen plötzlichen Veränderungen sind deutlich zu erkennen. Vielfach auch wurden nur die beobachteten Durchlässigkeitsminima wiederholt gemessen (siehe auf Fig. 4 die Kaliumwerte Nr. 2, 3, 4, 5, 7: z. B. 2_1, 2_3, 2_2), um zeitliche Veränderungen der Schichten feststellen zu können.

* Durch Erhitzen mit großer Flamme vom Beschlag befreit.

2. Das Auftreten der beiden verschiedenen Typen von Schichten ist vorläufig ein Ergebnis des Zufalls*, vielleicht daß die violette Kaliumschicht bei etwas höherem Dampfdruck des Metalls vorzugsweise entsteht und noch auf etwas wärmerer Auffangfläche beständig ist. Einmal überzog die violette Schicht mit einem Schlag die ganze Innenwand einer kugelförmigen Photozelle von der in Fig. 1^7 gezeichneten Form (6 cm Durchmesser), die ich durch die allzu enge Einschnürung bei ⊗ füllen wollte. Ist das Grün einmal vorhanden, so kann man es vorsichtig vom fast unsichtbar dünnen Beschlag über Hellgrün bis zu kräftigem Grün verstärken**.

3. Von der Tiefe der Färbung (Schichtdicke?) scheint die Lage des Absorptionsstreifens nicht abzuhängen: K-Präparat Nr. 4 wird während einer Stunde im Lichtkegel der Beobachtungsapparatur immer dünner (die

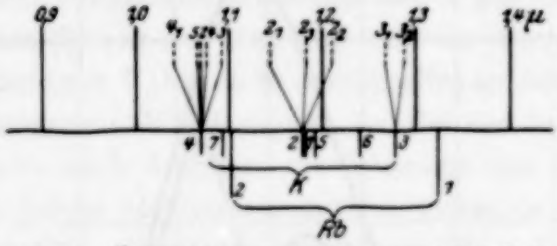


Fig. 4. Übersicht über die Messungsergebnisse.

Schicht wird hierbei in der Hauptsache wohl durch Verdampfen verändert***) und zeigt doch keine Verschiebung des gemessenen Maximums. — Auch bei Rb ist keine Verlagerung der Werte festzustellen, wenn nach 30 Minuten lang währender Bestrahlung die Schicht merkbar vertrieben ist.

4. Zuweilen grenzt das violett durchsichtige Kalium an das grün durchsichtige, indem es offenbar keilförmig über Rotbraun in ein Gelbbraun ausläuft. Auch diese Schichten streuen grün (?)!

5. Dünne farbige Schichten von Caesium herzustellen, gelingt unter den oben genannten Arbeitsbedingungen viel seltener als bei Rubidium****.

---

* Man gewinnt die Schichten, wenn man mit ganz kleinem, lokal wirkendem Flämmchen einen erstarrten Tropfen des reinen Metalls erhitzt, das an der Glaswand haftet (Fig. 1^2) oder das die Kapillare zwischen zwei weiteren Rohrteilen versperrt (Fig. 1^4).

** Vgl. Wood I (s. u.): „Sometimes the whole bulb will suddenly flash a deep violet or blue, and sometimes the film will develop more slowly".

*** Auf der später erwähnten rosa Lithiumschicht kann man einen scharf abgebildeten Nernststift nach einer Stunde als helles „Positiv" sehen.

**** Meistens bekommt man bei Cs nur folgende Typen (offenbar Tröpfchengebilde): Schichten, die gegen eine Metallfadenlampe betrachtet blau, gegen eine gleichmäßig beleuchtete weiße Wand gesehen aber grauschwarz erscheinen (Blau

Einmal erhielt ich eine (nach der Innenseite des Glasrohrs) stark reflektierende (dicke?) Haut von der gelben Farbe des dichten Metalls, rein blau durchsichtig, von grauem (siehe S. 340, Anm. ****), weißlich reflektierendem Cs eingeschlossen; dieser Fleck (von nur 0,5 mm Durchmesser) hielt sich im Meßlicht aber nur wenige Minuten. — Ein andermal traten zart blau durchsichtige Gebilde auf, die sich ebenfalls sehr schlecht hielten, aber offenbar den bei K und Rb beobachteten nicht streuenden Schichten entsprachen; hier erwähne ich mit allem Vorbehalt zwei schlecht gemessene Absorptionsmaxima bei 91,7 und 94,2 mm Komparatoreinstellung (siehe unten auf Fig. 3).

6. Lithium und Natrium. Dünne (nicht streuende*) Lithiumschichten, die auf zwei Tage alter, langerhitzter, allerdings nicht ausgeglühter Glaswand niedergeschlagen wurden, sind rot** in der Farbe des rosenroten Turmalins (Li?, Mn?), sie sehen jetzt, drei Jahre nach der Herstellung, etwas blaustichig aus (man findet zuweilen die Angabe, daß sich aus Li blau durchsichtige Spiegel herstellen lassen; vielleicht sind diese Schichten dichter). Natrium liefert ebenfalls nicht streuende*, sehr durchlässige Schichten von einem dunkeln Blau**, das kaum angedeutet nach Grün spielt. — Beide Schichten absorbieren nicht selektiv in dem Gebiet, wo K- und Rb-Film ihre Absorptionsstreifen haben; ob sie im Dunkelrot absorbieren, ist aus den Spektralaufnahmen aus sensibilisierten Platten (Pinacyanol und Dicyanin A) noch nicht zu ersehen; nur für eine (sehr konzentrierte) blaue „Lösung“ von Li in NH_3 (bei $\backsim$ — 40° C) habe ich Absorption im Roten und Dunkelroten sichergestellt.

---

der trüben Medien), oder aber [bei gelinder lokaler Kühlung (etwa durch Berühren mit der Fingerspitze) eines Cs enthaltenden Zylinders, den man gleichmäßig über der Flamme erhitzt hat] zart graue Schichten mit gelblichem bis rötlichem Schillern („Hauchbilder“); an beiden Arten habe ich keine Andeutung für Selektivitäten im kurzwelligen Ultrarot gefunden; diese Feststellung ist deshalb wichtig, weil man nicht wissen kann, ob derartige Tröpfchengebilde das kurzwellige Ultrarot nicht etwa selektiv zerstreuen, ganz wie die violett durchsichtige Kaliumschicht reines Grün zerstreut. — Ich möchte gleich anfügen, daß auch Na als grauer (bzw. blauer), sehr undurchlässiger Beschlag auftreten kann, dieser sieht (von der Glasseite her) weißlichgrün aus. [Wood (siehe unten) spricht von dem „silky or pearly lustre“ dieser Gebilde.]

* Auf alle Fälle ist die Intensität des Streulichtes bei der violetten Kalium- und der blauen Rubidium-Modifikation von ganz anderer Größenordnung.

** Wood (siehe unten) nennt neben einer Reihe von andersfarbigen ebenfalls blaue Na-Schichten, außerdem „prächtig rote und purpurne“ K-Schichten und „ähnlich gefärbte“ auch bei Li.

Schlußbetrachtung.

Die bewunderungswürdigen Woodschen Arbeiten über denselben Gegenstand* habe ich mit Absicht erst gelesen, nachdem meine Experimente in dieser Richtung vorläufig abgeschlossen werden mußten**. — Garbasso fand im Jahre 1893, daß eine mit regelmäßig angeordneten, gleich großen Stanniolstreifen bedeckte Holzplatte elektrische Wellen von bestimmter Länge vorzugsweise reflektiert; Rubens und Nichols konnten die gleiche Erscheinung für Wärmewellen an Kreuzgittern nachweisen, die sie durch Teilung einer auf Glas niedergeschlagenen Silberschicht hergestellt hatten; und Wood hat eine derartige Resonanzwirkung auch für Lichtwellen angenommen, nachdem er in den von ihm entdeckten lebhaft gefärbten Alkalimetallfilmen (mit ausgeprägten Absorptionsstreifen), die den elektrischen Strom nicht leiten, also unzusammenhängend sind, unterm Mikroskop kleine, eng beieinander liegende diskrete Körnchen von 0,3 bis 0,2 μ Größe gefunden hatte; ob die Farbe der Films jeweils von der Größe der Körnchen abhängt, hat er nicht feststellen können, er meint im übrigen, daß für die free period wohl mehr der gegenseitige Abstand als die Größe der Teilchen in Frage kommt; je dichter die Teilchen gepackt sind, bei um so längeren Wellen beobachtet man den Absorptionsstreifen; hierdurch wird für die Na- und K-Schichten eine große Zahl von Färbungen möglich. Diese Tatsache spricht auch dafür, daß man es nicht mit Rosonanz im Molekül zu tun hat, wie bei Anilinfarben, sondern mit Teilchenresonanz. Die selektiv reflektierte Strahlung wird nur an den Stellen, wo die Niederschläge des Na und K so fein sind, daß sie im durchgehenden Lichte kaum gefärbt erscheinen, als diffus zerstreutes „fluorescent light" beobachtet, während die dichter gelagerten Partikel dasselbe zum durchgehenden Lichte komplementäre Licht regelmäßig reflektieren, weil sie nicht mehr als voneinander unabhängige Quellen wirken. Wood ist der Ansicht, daß sich die Farben der Films bei dem hohen Absorptionskoeffizienten der Metalle auf keine Weise als Interferenzerscheinung deuten lassen: daß also, um die

---

* R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **3**, 396—410, 1902 (I. Mitt.); **4**, 425—429, 1902 (II. Mitt.); **6**, 259—266, 1903 (III. Mitt.); **38**, 98—112, 1919 (IV. Mitt.).

** In meiner Mitteilung „Metallreflexion I" (ZS. f. Phys. **32**, 489—498, 1925) sind auch infolgedessen zwei Irrtümer enthalten, die ich zu berichtigen bitte. S. 492 unten: Statt „durch Temperaturerhöhung . . . nach Rot . . . , die gelegentlich umkehrbar ausfielen" muß es heißen „durch Temperaturveränderung . . . nach Rot . . . , die bei einer Temperaturveränderung durch Abkühlen meist umkehrbar ausfielen". Ferner sind in Anmerkung 5 auf S. 492 die Arbeiten Wood I und II falsch zitiert.

hierfür wesentlichsten Fälle zu nennen, die Schichten nicht als „gemischte Platten“ oder als (Durchsichts-) „Lamellengitter“ wirken können.

Das Erscheinen der Mieschen Theorie hat nun Veranlassung gegeben, nach einer anderen Möglichkeit zu suchen. Auch Siedentopf, der für die kleinen Natriumteilchen im blauen Steinsalz (sie sind nach keiner Richtung hin $> 0{,}4\,\mu$) Resonanz angenommen hatte, erwähnt in einer späteren Arbeit* die Miesche Theorie gelegentlich der Farbe kolloidaler Goldteilchen, nicht ohne auf bemerkenswerte Ausnahmen hinzuweisen, die ihr widersprechen. In einer neuen Arbeit von Wood (l. c. IV) ist nun (neben dem Bericht über die Entdeckung und die Eigenschaften homogener Na- und K-Schichten) wieder eine eingehende Behandlung „granulärer“ (also unzusammenhängender) Na-Schichten enthalten: Besonders sorgfältig gewonnene Präparate dieser Art (das Verfahren wird mitgeteilt) zeigen nach der Innenseite einen hohen Glanz von ausgesprochener Farbe und es ergibt sich, daß dieser auf das Fehlen eines verhältnismäßig schmalen Wellenlängenbereichs im Spektrum des (nach der Innenseite) reflektierten Lichtes zurückzuführen ist, der mit zunehmender Dicke des Belags nach langen Wellen zu wandert; die Farbe des durchgelassenen Lichtes ist nur ungefähr komplementär zu der des reflektierten: das Spektrum des durchgehenden Lichtes hat kein scharfes Maximum an der Stelle des obengenannten „Absorptions“bandes; und schließlich: das Streulicht (fluorescent light), das die Absorption gewisser Wellenlängenbereiche im durchgehenden Lichte zu erklären schien, ist nur schwach vorhanden. — Im Anschluß an einen Gedanken von Lord Rayleigh entwickelt Wood jetzt folgende Vorstellung: Die einzelnen dicht beieinander liegenden Na-Teilchen (er nimmt an, es seien Kriställchen**) denke man sich nebeneinander aufgezeichnet, man hat dann den Querschnitt eines Reflexionsgitters mit

* H. Siedentopf, Verh. d. Phys. Ges. **12**, 27 (6—47), 1910.

** Ob die Teilchen kristallisiert oder armoph sind, ist für die oben folgende theoretische Überlegung nicht von entscheidender Bedeutung. [Durch die Untersuchungen von A. W. Hull, Phys. Rev. **10**, 687—689 (661—696), 1917, ist bekannt geworden, daß frisch umgeschmolzenes Na, sowie bei Zimmertemperatur destilliertes K unterkühlte Flüssigkeiten sind, weil sich die potentiellen Energien des kristallisierten und des amorphen Zustands nur wenig unterscheiden. L. W. McKeehan (Proc. Nat. Acad. Amer. **8**, 254—255, 1922) erhält nun bei genügend tiefen Temperaturen (— 150° C) von Kalium deutliche Kristalle, während K. Horovitz (Phys. Rev. **29**, 352, 1927) in einer kurzen Notiz angibt, daß bei der Temperatur der flüssigen Luft wohl ein „0,15 mm dicker Kaliumspiegel“, nicht aber dünne „schwarze oder gefärbte“ Schichten Kristallstruktur zeigen. (Die letzte Behauptung bedarf dringend der Nachprüfung, da es von hohem Interesse ist zu erfahren, ob die neuen, homogenen Woodschen K- und Na-Schichten, die sich nur unterhalb einer gewissen kritischen Temperatur herstellen lassen, fest oder flüssig sind.)]

tiefen Gräben vor sich; ist nun gerade die Tiefe einer solchen Furche gleich einem Viertel einer bestimmten Wellenlänge, so wird diese im Spektrum des direkt reflektierten Lichtes (central image) fehlen und in den abgebeugt reflektierten Spektren enthalten sein; läßt man die Gitterkonstante jetzt enger und enger werden, so fallen die Beugungsspektra weg, aber die fehlende Wellenlänge tritt nun nicht etwa wieder im central image auf: denn die Gräben wirken vielleicht — und das ist das Neue — als Resonatoren für ganz bestimmte Wellenlängenbereiche. Wood will versuchen, ein Analogon zu dieser Erscheinung im Gebiet längerer Wellen zu gewinnen, damit würde eine weitere Erklärungsmöglichkeit für derartige Kolloidsysteme gegeben sein, indem sich die Farbe aus dem Zusammenwirken verschiedener Umstände ergibt. Unter diesen werden die optischen Kontanten der Elemente immer einen bald mitbestimmenden, bald vorherrschenden Einfluß ausüben.

Meine im Hauptteil gebrachten eigenen Beobachtungen sind als rein experimentelle Feststellungen anzusehen, die allerdings im Hinblick auf eine früher von mir vorgetragene Hypothese gesucht wurden*. Die Vorarbeiten und die endgültigen Messungen sind von 1925 bis zu Beginn des Jahres 1929 in den Physikalischen Instituten zu Frankfurt a. M. und Tübingen ausgeführt. Herrn Geheimrat Prof. Dr. R. Wachsmuth und Herrn Prof. Dr. W. Gerlach möchte ich für die gütige Bereitwilligkeit, mit der sie mir die Hilfsmittel ihrer Institute zur Verfügung gestellt haben, meinen verbindlichsten Dank abstatten.

Biebrich a. Rh., im September 1929.

---

* I. Ebeling, l. c. II (siehe Einleitungskapitel der vorliegenden Arbeit). — Weil ich meine Untersuchungen in dieser Richtung vorläufig abbrechen muß, durften auch die wesentlichen, aber unsicheren Zusätze zu Abschnitt 4 und 5 nicht weggelassen werden. — Das Ziel ist natürlich, aus Messungen der Spektra fester Elemente späterhin über den Ladungszustand der Bausteine im massiven Metall wirklich etwas auszusagen.

Ein röntgenographischer Nachweis der elektrischen Polarisation eines Kristallgitters.

Von **J. Hengstenberg** in Ludwigshafen a. Rh.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. September 1929.)

Die beim Anlegen eines elektrischen Feldes in einem Kristall entstehenden Ionenverschiebungen können durch genaue röntgenographische Intensitätsmessungen nachgewiesen werden. Beobachtungen an der 10. Ordnung der Würfelfläche von KCl für zwei Feldstärken ergeben Übereinstimmung mit den theoretisch zu erwartenden Intensitätsänderungen.

Beim Anlegen eines elektrischen Feldes an einen Ionenkristall verschieben sich die Ionen je nach dem Vorzeichen ihrer Ladung so lange gegeneinander, bis die elektrischen Kräfte mit den elastischen im Gleichgewicht sind. Das durch die Verschiebung entstandene elektrische Moment pro Volumeneinheit ist für einen Kristall mit Ionen der Ladung e bei einer äußeren Feldstärke $\mathfrak{E}$, wenn man die Verschiebung der Kerne gegen die Elektronenhülle (die Ionendeformation) vernachlässigt:

$$\mathfrak{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\,\mathfrak{E} = \frac{e}{2r^3}\,\delta r. \qquad (1)$$

Hier bedeutet r den kürzesten Abstand von zwei entgegengesetzt geladenen Ionen, δr ist die Änderung dieses Abstandes bei angelegtem Feld. Der Betrag, um den sich die Gitter der beiden Ionenarten gegeneinander verschieben, ist prinzipiell mit Röntgenstrahlen festzustellen. Die Gitterkonstante bleibt bei zentro-symmetrischen Kristallen natürlich dieselbe, die Intensität der Reflexe an einer Fläche, die senkrecht zu der Verschiebung steht, wird jedoch geändert.

Der Strukturfaktor einer solchen Fläche $(h\,00)$, die senkrecht zur x-Achse liegen soll, ist allgemein

$$S = \psi_1 \sum_j e^{2\pi i h \frac{x_j}{d}} + \psi_2 \sum_k e^{2\pi i h \frac{x_k}{d}},$$

d ist die Gitterkonstante des Kristalls und ψ_1 und ψ_2 das Streuvermögen der beiden Ionenarten. Für einen Kristall, in dem das eine Teilgitter um $dx = \frac{\delta r}{2}$, das andere um $-dx$ von der Ausgangslage verschoben ist, erhält man

$$S_{\text{verz.}} = \psi_1 \sum_j e^{2\pi i h \frac{x_j + dx}{d}} + \psi_2 \sum_k e^{2\pi i h \frac{x_k - dx}{d}}.$$

In dem von uns untersuchten KCl-Kristall, für den ψ_1 gleich ψ_2 und $\sum_j = \sum_k$ wird, vereinfacht sich das zu

$$S_{\text{verz.}} = \left(e^{2\pi i h \frac{dx}{d}} + e^{-2\pi i h \frac{dx}{d}}\right) \psi \sum,$$

$$S_{\text{verz.}} = \cos 2\pi h \frac{dx}{d} 2\psi \sum.$$

Setzen wir die Amplitude des unverzerrten Gitters ($dx = 0$) gleich eins, so ist der Unterschied gegen die Amplitude des verzerrten Gitters

$$\left(1 - \cos 2\pi h \frac{dx}{d}\right).$$

Die Differenz der Intensitäten ist demnach

$$\Delta J = 1 - \cos^2 2\pi h \frac{dx}{d}. \tag{2}$$

Zum Nachweis dieser Intensitätsabnahme beim Anlegen eines elektrischen Feldes benutzten wir folgende Versuchsanordnung:

Aus künstlich hergestellten, sehr reinen KCl-Kristallen, die wir der Freundlichkeit von Herrn Dr. Hochheim verdanken, wurden ungefähr 0,5 mm starke Platten gespalten und bis auf eine Dicke von 0,2 bis 0,3 mm abgeätzt. Das verwendete Material hatte eine spezifische Leitfähigkeit von 10^{-11} bis 10^{-12} Siemens. Diese Plättchen *K*, gewöhnlich vom Format 8×8 mm², wurden, an beiden Seiten mit 10 μ dünnen Aluminiumfolien *Al* vom Querschnitt 5×5 mm² versehen, auf die quadratische Öffnung einer Quarzplatte *Q* gekittet. Auf der Rückseite wird die Hochspannung einer Stabilivoltanlage zugeführt, die mit einem an den Belegungen des Kristalls liegenden statischen Voltmeter gemessen wird. An der Vorderfläche des Kristalls wird durch die geerdete Aluminiumfolie hindurch der Röntgenstrahl (Mo*K*-Strahlung) reflektiert. Um einen deutlichen Effekt zu bekommen, ist es wichtig, das *h* in Formel (2) möglichst groß zu machen, also in hohen Ordnungen zu beobachten. Bei den qualitativen Versuchen wurde in der 8., bei den zwei weiter unten angegebenen Versuchen in der 10. Ordnung reflektiert.

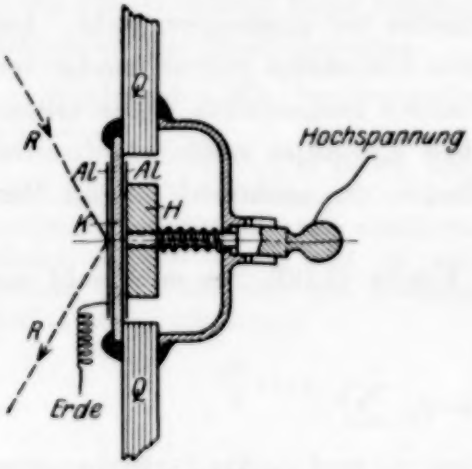


Fig. 1. Kristallträger.

Der Reflex fällt in die mit Argon gefüllte Ionisationskammer, der Ionisationsstrom wird mit Hilfe einer Doppelgitterröhre verstärkt und direkt an einem Zeigergalvanometer abgelesen*. Er wird durch geeignete Änderung der Steuergittervorspannung so weit kompensiert, daß man im steilen Teil der Charakteristik mißt. Bei dem Versuch entsprach ein Skalenteil 5 ‰ der Intensität des Reflexes. Auf der spiegelunterlegten Skale sind noch 0,2 Skalenteile (1 ‰) abzulesen. Während der kurzen Zeit der Beobachtung bleibt die Strahlung der mit Akkumulatoren geheizten abgeschmolzenen Materialuntersuchungsröhre praktisch völlig konstant.

Nach einigen qualitativen Vorversuchen mit positivem Ergebnis haben wir einen KCl-Kristall von 0,35 mm Dicke bei einer Spannung von 20 kV (1900 e. s. Sp. E./cm) untersucht. Wir beobachteten dabei eine Intensitätsabnahme von 2 ‰ (Fehler 50 %), bei einem zweiten von 0,2 mm Dicke bei 18 kV, also einem Feld von 3000 e. s. Sp. E./cm eine solche von 5 ‰ (Fehler 20 %). Nach Abschalten des Feldes und Erdung der Aluminiumelektroden stellte sich die alte Intensität wieder ein. Um festzustellen, ob eine Influenz der Hochspannung auf das Verstärkersystem denselben Effekt hervorbringen kann, wurde die Hochspannungselektrode *II* etwa 2 mm vom Kristall entfernt. In diesem Falle ergab sich beim Einschalten des Feldes keine Abnahme des Ausschlages. Die Intensitäten der niedrigen Ordnungen von $(h\,0\,0)$ zeigen keine beobachtbare Änderung.

Unter der Annahme eines im Innern des Kristalls gleichmäßigen Potentialabfalles bekommt man für KCl ($\varepsilon = 4{,}9$ und $r = 3{,}138$ Å)

$$\delta r = 2\,d\,x = 4 \cdot 10^{-14} \cdot \mathfrak{E}\ \text{cm}$$

und daraus für den ersten Fall ($\mathfrak{E} = 1900$ e. s. Sp. E./cm, $\delta r = 7{,}6 \cdot 10^{-3}$ Å)

$$\Delta J = 1 - \cos^2 2\pi\, 0{,}00605 = 1{,}6\ ‰.$$

Für den zweiten Fall ($\mathfrak{E} = 3000$ e. s. Sp. E./cm, $\delta r = 12 \cdot 10^{-3}$ Å)

$$\Delta J = 1 - \cos^2 2\pi\, 0{,}0096 = 4\ ‰.$$

Die theoretischen Werte liegen also in den Fehlergrenzen der beobachteten.

Herrn Prof. Joffé danken wir für die Anregung zu diesem Versuch gelegentlich seines Besuches in unserem Laboratorium.

Ludwigshafen a. Rh., Hauptlaboratorium der J. G. Farbenind. A.G.

* Eine genaue Beschreibung der Verstärkeranordnung folgt in einer demnächst erscheinenden Arbeit über die Intensitäten in Abhängigkeit von mechanischen Deformationen des Gitters.

Über den Rückstoß beim Comptoneffekt am Wasserstoffatom.

Von **Gregor Wentzel** in Zürich.

(Eingegangen am 19. September 1929.)

Nach der Diracschen Strahlungstheorie wird die Richtungsverteilung der bei der Streuung am Wasserstoffatom ausgelösten Rückstoßelektronen berechnet. Im Grenzfall großen Rückstoßes nähert sich die Verteilung derjenigen, welche dem Comptoneffekt am freien Elektron entsprechen würde.

§ 1. Die Theorie des Comptoneffektes am gebundenen Elektron beruht im wesentlichen auf der — durch Berücksichtigung der Lichtretardierung verallgemeinerten — Kramers-Heisenbergschen Dispersionsformel*. Diese gibt aber unmittelbar nur Auskunft in Fragen, welche sich auf das Spektrum der Streustrahlung beziehen; dagegen dürfte man von ihr kaum eine eindeutige Antwort auf solche Fragen erwarten, die mit der Richtungsverteilung der Rückstoßelektronen zusammenhängen, wie ja überhaupt die phänomenologische Matrixtheorie der Lichtemission in Fragen mechanisch-kinematischen Charakters nicht zuständig ist. Interessiert man sich für derartige Fragen, so muß man sich an die weitergehende Diracsche Strahlungstheorie wenden, welche bekanntlich allgemeine Wechselwirkungen zwischen Materie und elektromagnetischem Wellenfeld dadurch zu behandeln gestattet, daß sie das Strahlungsfeld symbolisch durch harmonische Oszillatoren repräsentiert und so formal in das mechanische System einbezieht. Dirac hat selbst die Kramers-Heisenbergsche Dispersionsformel aus seiner Theorie abgeleitet, und man kann in seinen Rechnungen auch ohne weiteres die Retardierung der Lichtwellen einführen; somit bestehen die früher erhaltenen Ergebnisse auch in der Diracschen Theorie zu Recht. Darüber hinaus werden aber, wie im folgenden gezeigt werden soll, auch alle Rückstoßprobleme durch die Diractheorie der mathematischen Behandlung zugänglich gemacht.

Die Richtungsverteilung der Rückstoßelektronen läßt sich nicht etwa aus den Erhaltungssätzen allein ermitteln, da ja der Impulssatz nur über

---

* G. Wentzel, ZS. f. Phys. **43**, 1 und 779, 1927. Vgl. auch I. Waller, Phil. Mag. **4**, 1228, 1927; ZS. f. Phys. **51**, 213, 1928.

die Bewegung des Atomschwerpunktes Auskunft gibt. Man muß sich hier sogar auf sonderbare Launen der Natur gefaßt machen, wie der verwandte Fall des Photoeffektes lehrt; so ergibt die Rechnung für den Photoeffekt am Wasserstoffatom (im Grundzustand), daß das herausgeworfene Elektron im Mittel das Doppelte* des absorbierten Lichtimpulses $h\nu/c$ mitbekommt, woraus folgt, daß der Kern im Mittel einen Impuls $-h\nu/c$ bekommen muß; mit anderen Worten: der Kern erhält, aller gefühlsmäßigen Erwartung entgegen, im Mittel einen Stoß nach rückwärts. — Was nun den Streuprozeß anlangt, so ergibt sich im folgenden, daß das Wasserstoffatom sich in diesem Falle weniger extravagant benimmt: im Grenzfall großen Rückstoßes erhält der Kern nur einen verschwindend kleinen Bruchteil des Impulses, so daß die Richtungsverteilung der Rückstoßelektronen sich nur unmerklich von derjenigen unterscheidet, die dem Comptoneffekt am freien Elektron entsprechen würde (vgl. § 14).

§ 2. Um Relativitäts- und Spin-Korrektionen vernachlässigen zu können, schließen wir γ-Strahlen aus durch die Annahme

$$h\nu \ll mc^2. \tag{1}$$

Bei der Anwendung auf das H-Atom werden wir uns hauptsächlich mit dem Grenzfall beschäftigen, daß die Primärfrequenz so hoch ist, daß die kinetische Energie der Rückstoßelektronen groß ist gegen die Ablösungsarbeit. Es sei schon hier darauf hingewiesen, daß diese Annahme mit (1) durchaus verträglich ist, und zwar nicht nur beim H-Atom, sondern auch bei den K-Elektronen leichterer Elemente.

A. Allgemeiner Teil.

§ 3. Das Strahlungsfeld in einem Hohlraum (Volumen $= V$, Eigenfrequenzen $= \nu_r$, $r = 1, 2, \ldots \infty$) wird für unsere Zwecke ausreichend beschrieben durch die Angabe: die gesamte elektromagnetische Energie der r-ten Eigenschwingung beträgt $N_r \cdot h\nu_r$; die Größe N_r spielt in der Diracschen Theorie die Rolle der Wirkungsvariablen des harmonischen Oszillators, der die r-te Eigenschwingung repräsentiert.

Im Hohlraum befinde sich ein Atom, bestehend aus einem Elektron in gegebenem Kraftfeld (z. B. H-Atom mit unendlich schwerem Kern),

* Dies gilt für den Grenzfall: $h\nu \gg$ Ablösungsarbeit. Nach neuen Rechnungen von A. Sommerfeld und G. Schur ist der „Voreilungsfaktor" 2, nicht 9/5, wie irrtümlich in Sommerfelds „Wellenmechanischem Ergänzungsband" angegeben (nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Prof. Sommerfeld).

mit den Eigenwerten W_n (diskretes Spektrum: $n = 1, 2, \ldots \infty$) und W_k $\left(\text{kontinuierliches Spektrum: } W_k = \frac{\hbar^2 k^2}{8\pi^2 m},\ 0 \leqq k < \infty\right)$, und mit den Eigenfunktionen

$$u_{nl} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(mc^2 + W_n)t} \quad \text{bzw.} \quad u_{kl} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(mc^2 + W_k)t}.$$

Bezüglich des Eigenwertparameters l sei das mechanische System entartet; der einfacheren Schreibweise wegen nehmen wir an, daß l nur diskrete Werte 1, 2,... annehmen könne; alle folgenden Formeln lassen sich aber ohne weiteres verallgemeinern für den Fall, daß l auch einen kontinuierlichen Bereich durchläuft (vgl. § 13 und 15). Die Eigenfunktionen seien orthogonalisiert und normiert (dS = Volumenelement):

$$\int dS\, u_{nl}^2 = 1, \quad \int dS \int dk'\, u_{k'l} u_{kl} = 1.$$

§ 4. Ein Zustand des Gesamtsystems: Strahlungsfeld plus Atom, wird beschrieben durch Angabe der „Quantenzahlen“: n (bzw. k), l; N_1, N_2....; die Wahrscheinlichkeitsamplitude des Zustandes sei $a_{n(k),l}\,(N_1, N_2, \ldots)$; dann gilt:

$$\sum_{N_1 N_2 \ldots} \left\{ \sum_n \sum_l |a_{nl}|^2 + \int dk \sum_l |a_{kl}|^2 \right\} = 1.$$

Die Amplituden a sind langsam veränderliche Funktionen der Zeit t, welche simultanen Differentialgleichungen genügen vom Typus

$$\frac{h}{2\pi i} \cdot \frac{\partial}{\partial t} a_{n(k)l}\,(N_1, N_2, \ldots) \tag{2}$$

$$= \sum_{N_1' N_2' \ldots} \left\{ \sum_{n'} \sum_{l'} a_{n'l'}(N_1', N_2', \ldots)\, \Phi_{n(k)l, n'l'}(N_1, N_2, \ldots; N_1', N_2', \ldots) \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(W_{n'} - W_{n(k)})t} \right.$$

$$\left. + \int dk' \sum_{l'} a_{k'l'}(N_1', N_2', \ldots)\, \Phi_{n(k)l, k'l'}(N_1, N_2, \ldots; N_1', N_2', \ldots) \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(W_{k'} - W_{n(k)})t} \right\}.$$

Die Intregation dieser Gleichungen erfolgt durch sukzessive Approximation: man ersetzt zunächst rechterhand die $a(t)$ durch ihre gegebenen Anfangswerte $a(0)$ und erhält durch Quadratur die Funktionen $a(t)$ in erster Näherung; setzt man diese wiederum rechts für a ein, so ergibt sich eine zweite Näherung, usf.

§ 5. Die Störungsfunktion Φ setzt sich aus zwei Bestandteilen zusammen. Der erste entspricht der Lorentzschen Kraft der Lichtwellen auf das Atom und ist klassisch proportional $\left(\mathfrak{A} \cdot \frac{d\mathfrak{p}}{dt}\right)$, wo $\mathfrak{p}$ das elektrische

Moment des Atoms, $\mathfrak{A}$ das Vektorpotential der Welle bedeutet. Nach Dirac hat man dem Vektorpotential die folgende Matrix zuzuordnen:

$$\mathfrak{A}_{n\,l,n'l'}(N_1, N_2, \ldots; N_1', N_2', \ldots) = \mathfrak{e}_r \left(\frac{h}{V.2\pi\nu_r}\right)^{1/2} \cdot (N_r)^{1/2} \cdot \varepsilon_{nl,n'l'}(\mathfrak{k}_r) \cdot e^{-2\pi i \nu_r t}, \quad (3)$$

wenn $N_r' = N_r - 1$, $N_s' = N_s$ $(s \neq r)$

$$= \mathfrak{e}_r \left(\frac{h}{V.2\pi\nu_r}\right)^{1/2} \cdot (N_r + 1)^{1/2} \cdot \varepsilon_{n\,l,'n'l'}(-\mathfrak{k}_r) \cdot e^{2\pi i \nu_r t},$$

wenn $N_r' = N_r + 1$, $N_s' = N_s$ $(s \neq r)$

$= 0$ sonst;

$$\varepsilon_{n\,l,n'l'}(\mathfrak{k}) = \int d\,S\, e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})}\, \mathfrak{u}_{n\,l}\, \mathfrak{u}_{n'l'}, \quad \mathfrak{k}_r = \frac{2\pi\nu_r}{c} \cdot \mathfrak{n}_r \quad (4)$$

($\mathfrak{n}_r$ = Wellennormale, $\mathfrak{e}_r$ = Richtung des elektrischen Vektors der r-ten Eigenschwingung, $|\mathfrak{n}_r| = |\mathfrak{e}_r| = 1$).

Bezüglich der „Quantenzahlen" $N_1, N_2, \ldots$ sind die Matrixelemente (3) diejenigen eines harmonischen Oszillators (von ∞ vielen Freiheitsgraden); die der Lorentzkraft zugeordnete Störungsmatrix genügt daher den „Auswahlregeln": $\Delta N_r = \pm 1$, $\Delta N_s = 0$ $(s \neq r)$, und zwar entspricht $\Delta N_r = +1$ den Emissions-, $\Delta N_r = -1$ den Absorptionsprozessen. Zu den Streuprozessen: $\Delta N_{r_1} = -1$, $\Delta N_{r_2} = +1$ dagegen liefert dieser Anteil der Störungsfunktion keinen Beitrag, wenigstens nicht, solange man sich auf die erste Näherung der Störungsrechnung beschränkt. Die zweite Näherung liefert dann zwar einen Beitrag (es sind dies die für den Bau der Kramers-Heisenbergschen Dispersionsformel charakteristischen Resonanzglieder), doch ist dieser Beitrag, wie man leicht überschlägt, im vorliegenden Problem wiederum belanglos, solange $h\nu$ groß gegen die Ablösungsarbeit, andererseits aber auch klein gegen mc^2 ist (vgl. § 2).

Wir können uns daher auf den zweiten Bestandteil der Störungsfunktion beschränken, welcher klassisch lautet:

$$\Phi = \frac{e^2}{2m} |\mathfrak{A}|^2. \quad (5)$$

In der ursprünglichen Diracschen Theorie, wo die Lichtretardierung vernachlässigt ist, liefert diese Störungsfunktion in der ersten Näherung der Störungsrechnung gerade den klassischen Anteil der Streustrahlung (Diracs „true scattering"). Ihr hat man nach (3), (4) die folgende Matrix zuzuordnen:

$$\Phi_{n\,l,n'l'}(N_1, N_2, \ldots; N_1', N_2', \ldots) \quad (6)$$

$$= \frac{e^2}{2m} \cdot (\mathfrak{e}_{r_1}\mathfrak{e}_{r_2}) \frac{h}{V.2\pi\sqrt{\nu_{r_1}\nu_{r_2}}} \cdot 2\, N_{r_1}^{1/2} (N_{r_2} + 1)^{1/2} \cdot \varepsilon_{n\,l,n'l'}(\mathfrak{k}_{r_1} - \mathfrak{k}_{r_2}) \cdot e^{2\pi i(\nu_{r_2} - \nu_{r_1})t}$$

wenn $N'_{r_1} = N_{r_1} - 1$, $N'_{r_2} = N_{r_2} + 1$, $N'_s = N_s$ $(s \neq r_1,\ s \neq r_2)$. Die übrigen Matrixelemente, welche nicht Streuprozessen entsprechen, unterdrücken wir mit Dirac.

§ 6. Als Anfangsbedingung nehmen wir an: zur Zeit $t = 0$ befindet sich das Atom im Zustande n_1, l_1, und im Strahlungsfelde sei nur die Eigenschwingung r_1 angeregt:

$$a_{n_1 l_1}(0, 0, \ldots, 0, N_{r_1}, 0 \ldots) = 1, \tag{7}$$

alle übrigen $a = 0$.

Wir interessieren uns für die Wahrscheinlichkeit, daß das Atom in der Zeit t in einen Zustand des kontinuierlichen Spektrums $k = k_3, l_3$ übergeht und gleichzeitig ein Lichtquant aus der r_1-ten in die r_2-te Eigenschwingung; denn dies ist der Typus eines Comptonschen Streuprozesses mit Ablösung eines „Rückstoßelektrons". Für die Wahrscheinlichkeitsamplitude des genannten Endzustandes:

$$a_{k l_2}\ (0, \ldots, 0, \underset{(r_2)}{1}, 0, \ldots, 0, N_{r_1} - 1, 0, \ldots),$$

die wir zur Abkürzung einfach $a_{k l_2}$ schreiben wollen, erhält man nach (2), (6) und (7) in erster Näherung:

$$a_{k l_2} = \Gamma \cdot \varepsilon_{n_1 l_1, k l_2}(\mathfrak{k}_{r_1} - \mathfrak{k}_{r_2}) \cdot \frac{e^{2\pi i \Delta \nu \cdot t} - 1}{\Delta \nu}, \tag{8}$$

$$\Delta \nu = \frac{1}{h}(W_k - W_{n_1}) + \nu_{r_2} - \nu_{r_1} = \nu_{k n_1} - (\nu_{r_1} - \nu_{r_2}), \tag{9}$$

$$\Gamma = \frac{1}{V} \cdot \frac{e^2}{2\pi m} \cdot (\mathfrak{e}_{r_1} \mathfrak{e}_{r_2}) \cdot (\nu_{r_1} \nu_{r_2})^{-1/2} \cdot N_{r_1}^{1/2}. \tag{10}$$

Für $\Delta \nu = 0$ tritt Resonanz ein; ist $(\nu_{r_1} - \nu_{r_2})$ hinreichend groß, so liegt die Resonanzstelle in der Tat im kontinuierlichen Spektrum des Atoms. Halten wir zunächst die Eigenschwingung r_2 fest, so bekommen wir in überwiegender Mehrheit Rückstoßelektronen von der kinetischen Energie $W_k = W_{n_1} + h(\nu_{r_1} - \nu_{r_2})$, und ihre Gesamtzahl ist (pro Zeit t):

$$Z_k = \sum_{l_2} \int d k\, |a_{k l_2}|^2. \tag{11}$$

Mit (8) erhält man durch Ausführung der Integration über das Resonanzmaximum:

$$Z_k = t \cdot 4\pi^2 h \Gamma^2 \cdot \left(\frac{d W_k}{d k}\right)^{-1} \cdot \sum_{l_2} \left| \varepsilon_{n_1 l_1, k l_2}(\Delta \mathfrak{k}) \right|^2 \quad (\Delta \mathfrak{k} = \mathfrak{k}_{r_1} - \mathfrak{k}_{r_2}). \tag{12}$$

§ 7. Um zu sehen, wie diese Rückstoßelektronen ihrer Richtung nach statistisch verteilt sind, schreiben wir statt (11)

$$Z_k = \int d S \left| \sum_{l_2} \int d k\, a_{k l_2}\, u_{k l_2} \right|^2$$

und unter Verwendung von (8):

$$Z_k = \Gamma^2 \int dS \left| \int dk \frac{e^{2\pi i \cdot \Delta\nu \cdot t} - 1}{\Delta\nu} \cdot \sum_{l_2} \varepsilon_{n_1 l_1, k l_2} (\Delta \mathfrak{k}) \cdot u_{k l_2} \right|^2 .$$

Bei der Ausführung der Volumintegration wird es aber nur auf den Verlauf des Integranden im Unendlichen ankommen. In Polarkoordinaten r, ϑ, φ wird man stets schreiben können:

$$\sum_{l_2} \varepsilon_{n_1 l_1, k l_2} (\Delta \mathfrak{k})\, u_{k l_2} = \frac{e^{-ikr}}{r} A_k(\vartheta, \varphi) + \frac{e^{+ikr}}{r} \cdot B_k(\vartheta, \varphi). \qquad (13)$$

Setzt man dies in obige Formel für Z_k ein, so kann man eine der beiden Integrationen nach k sowie die Integration nach r ($dS = d\Omega \cdot r^2 dr$) mit Hilfe des Fourierschen Theorems ausführen, und es ergibt sich:

$$Z_k = \Gamma^2 \cdot \int d\Omega \pi \int dk \{ |A_k(\vartheta, \varphi)|^2 + |B_k(\vartheta, \varphi)|^2 \} \cdot \left| \frac{e^{2\pi i \Delta\nu \cdot t} - 1}{\Delta\nu} \right|^2 .$$

Ferner durch Integration nach k über die Resonanzstelle:

$$Z_k = t \cdot 4\pi^2 h \Gamma^2 \left(\frac{dW_k}{dk} \right)^{-1} \cdot \pi \int d\Omega \{ |A_k(\vartheta, \varphi)|^2 + |B_k(\vartheta, \varphi)|^2 \}. \qquad (14)$$

Hier ist jetzt die statistische Verteilung der Richtungen unmittelbar abzulesen, wie später am Beispiel des H-Atoms noch im einzelnen zu zeigen sein wird.

§ 8. Während wir bisher nur solche Streuprozesse betrachtet haben, welche das „Lichtquant" in eine bestimmte Eigenschwingung r_2 führen, müssen wir jetzt r_2 bzw. ν_{r_2} variieren; dabei soll aber die Richtung ($\mathfrak{n}_{r_2}$) der Streuwelle fest bleiben (in einem Richtungskegel $d\omega$).

Was zunächst die Polarisation des Streulichts anlangt, so können wir uns auf diejenigen Komponenten beschränken, deren elektrischer Vektor $\mathfrak{e}_{r_2}$ in die Ebene $\mathfrak{e}_{r_1}$, $\mathfrak{n}_{r_2}$ fällt [$(\mathfrak{e}_{r_1} \mathfrak{e}_{r_2}) = \sin \Theta$, $\Theta =$ Winkel zwischen $\mathfrak{e}_{r_1}$ und $\mathfrak{n}_{r_2}$]; die darauf senkrecht polarisierten Komponenten treten in der Streustrahlung nicht auf [wegen $(\mathfrak{e}_{r_1} \mathfrak{e}_{r_2}) = 0$].

Die Lichtenergie, die in den Frequenzbereich $d\nu$ des kontinuierlichen Streuspektrums befördert wird, ist gleich $Z_k \cdot h\nu$ [$\nu = \nu_{r_2}$], multipliziert mit der Zahl der Eigenschwingungen des Hohlraums, deren Frequenz in das Intervall $d\nu$ und deren Wellennormale in den Raumwinkel $d\omega$ fällt, also bekanntlich gleich

$$Z_k \cdot h\nu \cdot \frac{\nu^2}{c^3} d\nu\, d\omega \cdot V = J_\nu d\nu\, d\omega. \qquad (15)$$

Setzt man hier (11), (8) und (10) ein und integriert über ν, so erhält man für die Gesamtintensität des kontinuierlichen Streuspektrums:

$$d\omega \cdot \int J_\nu d\nu = d\omega \cdot \frac{e^4}{4\pi^2 m^2 c^3} \cdot \frac{N_{r_1} \cdot h\nu_{r_1}}{V} \cdot \sin^2\Theta$$
$$\cdot \int d\nu \left(\frac{\nu}{\nu_{r_1}}\right)^2 \int dk \left| \frac{e^{2\pi i \Delta\nu t} - 1}{\Delta\nu} \right|^2 \sum_{l_2} |\varepsilon_{n_1 l_1, k l_2}(\Delta\mathfrak{k})|^2,$$

oder durch Umkehrung der Integrationsreihenfolge:

$$d\omega \cdot \int J_\nu d\nu = t \cdot d\omega \cdot \frac{e^4}{m^2 c^3} \cdot \frac{N_{r_1} \cdot h\nu_{r_1}}{V} \cdot \sin^2\Theta$$
$$\cdot \int dk \left[1 - \left(\frac{\nu_{k n_1}}{\nu_{r_1}}\right)^2\right] \cdot \sum_{l_2} |\varepsilon_{n_1 l_1, k l_2}(\Delta\mathfrak{k})|^2.$$

In dem Spektralbereich, der merklich zur Comptonintensität beiträgt, ist aber nach unserer Voraussetzung (1), § 2 $|\nu_{k n_1}| \ll |\nu_{r_1}|$ *, so daß das obige Integral nach k sich auf

$$\int dk \sum_{l_2} |\varepsilon_{n_1 l_1, k l_2}(\Delta\mathfrak{k})|^2$$

reduziert. Andererseits variiert aber auch das Argument von ε: $\Delta\mathfrak{k} = \mathfrak{k}_{r_1} - \mathfrak{k}_{r_2}$ im Spektralbereich nur sehr wenig**, so daß es durch seinen Wert am Ort des Intensitätsmaximums ersetzt werden kann. Setzt man nun für ε seine Integraldarstellung (4) ein, so lehrt die Besselsche Ungleichung für die orthogonalen Funktionen $u_{k l_2}$:

$$\int dk \sum_{l_2} |\varepsilon_{n_1 l_1, k l_2}(\Delta\mathfrak{k})|^2 \leqq \int dS |u_{n_1 l_1} \cdot e^{i(\Delta\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{r})}|^2 = 1. \qquad (16)$$

Ergänzt man die Funktionen $u_{k l_2}$ durch Hinzunahme der Eigenfunktionen des Linienspektrums $u_{n_2 l_2}$ zu einem vollständigen Orthogonalsystem, so tritt bekanntlich an Stelle des Ungleichheits- das Gleichheitszeichen:

$$\int dk \sum_{l_2} |\varepsilon_{n_1 l_1, k l_2}(\Delta\mathfrak{k})|^2 + \sum_{n_2} \sum_{l_2} |\varepsilon_{n_1 l_1, n_2 l_2}(\Delta\mathfrak{k})|^2 = 1.$$

Ist aber die Primärfrequenz ν_{r_1} genügend hoch, so sind die Beiträge des diskreten Spektrums $|\varepsilon_{n_1 l_1, n_2 l_2}|^2$ verschwindend klein, wie man leicht überschlägt, und das kontinuierliche Spektrum allein muß also beinahe 1 liefern. Folglich wird nach obigem in diesem Grenzfall die Gesamtintensität des kontinuierlichen Streuspektrums (d. h. die pro Sekunde in den Kegel $d\omega$ gestreute Lichtenergie) gleich

$$d\omega \cdot \frac{e^4}{m^2 c^3} \cdot \sin^2\Theta \text{. Energiedichte der Primärwelle.} \qquad (17)$$

* Die Breite des Comptonschen Streuspektrums ist klein gegen die Primärfrequenz.

** Genau genommen ist die Bedingung dafür: $h^2(\nu_{r_1} - \nu_{r_2})^2 \ll mc^2 \cdot |W_{n_1}|$, oder auch: $h^4 \nu_{r_1}^4 \ll (mc^2)^3 \cdot |W_{n_1}|$.

Dies ist aber dem Betrage nach identisch mit der Streuintensität eines freien Elektrons nach der klassischen Elektronentheorie. Trifft die Annahme sehr hoher Primärfrequenz nicht zu, so erreicht die Summe der Intensitäten des diskreten und des kontinuierlichen Streuspektrums wiederum gerade den klassischen Wert. Damit haben wir bereits bekannte Resultate wiedergewonnen*.

§ 9. Es sei noch kurz angegeben, wie sich die vorstehenden Formeln modifizieren, wenn es sich um ein Mehrkörperproblem handelt. Werden die Elektronen (und Kerne) des mechanischen Systems durch einen Index α numeriert, so hat man für die Störungsfunktion Φ an Stelle von (5) anzusetzen:

$$\Phi = \sum_\alpha \frac{e_\alpha^2}{2\,m_\alpha} |\mathfrak{A}_\alpha|^2. \tag{5a}$$

Ihr Matrixelement kann wiederum in der Form (6) geschrieben werden, wenn man nur die Größe ε statt durch (4) folgendermaßen definiert:

$$\varepsilon_{n\,l,\,n'\,l'}(\Delta\mathfrak{k}) = \int d\,S \left\{\sum_\alpha e^{i\,(\Delta\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{r}_\alpha)}\right\} u_{n\,l}\,u_{n'\,l'}. \tag{4a}$$

Mit dieser Bedeutung von ε bleiben auch die Formeln (8) bis (12) gültig. In Gleichung (13) werden die Amplituden A_k und B_k noch von den Koordinaten der übrigen (im Atom verbleibenden) Elektronen abhängen; über diese ist dann in (14) noch zu integrieren.

Die Gesamtintensität des Streuspektrums wird durch die Interferenzen der von den verschiedenen Elektronen ausgehenden Streuwellen in ähnlicher Weise beeinflußt wie nach der klassischen (Debyeschen) Streutheorie; dies wurde zuerst vom Verf.** gezeigt und kürzlich von Waller und Hartree*** genauer numerisch diskutiert. In der Tat wird jetzt die gesamte Streuintensität proportional

$$\int d\,S\,u_{n_1\,l_1}^2 \left|\sum_\alpha e^{i\,(\Delta\mathfrak{k}\cdot\mathfrak{r}_\alpha)}\right|^2$$

[vgl. (16)], und man liest unmittelbar den Wert dieses Integrals in den beiden Grenzfällen ab: es ist

$$= Z^2, \text{ wenn } |\Delta\mathfrak{k}| \ll 1/R,$$
$$= Z, \text{ wenn } |\Delta\mathfrak{k}| \gg 1/R$$

(Z = Elektronenzahl, R = Atomradius).

§ 10. Werden die Atomkerne (als frei beweglich) mit zum mechanischen System gerechnet, so ist natürlich zu verlangen, daß jeder einzelne

* Vgl. G. Wentzel, l. c.

** Derselbe, ZS. f. Phys. **43**, 779, 1927.

*** Waller und Hartree, Proc. Roy. Soc. **124**, 119, 1929.

Streuprozeß den Erhaltungssätzen gehorcht. In der Tat ist die Energieerhaltung stets durch die Resonanzbedingung $\Delta \nu = 0$ [vgl. (9)] garantiert. Die Impulserhaltung andererseits beweist man leicht durch Abseparation der Schwerpunktskoordinaten des mechanischen Systems. Ist $\bar{\mathfrak{r}}$ der Radiusvektor des Schwerpunktes, $d\bar{S}$ das zugehörige Volumenelement, so tritt in allen Matrixelementen das Integral

$$\int d\bar{S} \cdot e^{i(\Delta \mathfrak{R} + \Delta \mathfrak{k}, \bar{\mathfrak{r}})}$$

als Faktor auf, wo $\Delta \mathfrak{R}$ die Impulsänderung des mechanischen Systems, $\Delta \mathfrak{k}$ diejenige des Strahlungsfeldes (multipliziert mit $2\pi/h$) bedeutet; und jener Faktor ist nur von Null verschieden, wenn

$$\Delta \mathfrak{R} + \Delta \mathfrak{k} = 0,$$

wie gefordert wurde. Genau entsprechendes gilt übrigens auch bei den Emissions- und Absorptionsprozessen.

Behandelt man nun beispielsweise das H-Atom als Zweikörperproblem, so kann man, nachdem einmal die Schwerpunktskoordinaten abseparіert sind, in den verbleibenden Matrixelementen (Intregalen über die relativen Koordinaten) ohne merklichen Fehler die Kernmasse unendlich groß setzen, und dann erhält man natürlich bezüglich der Richtungsverteilung der ausgelösten Elektronen das gleiche Ergebnis, als wenn man von vornherein mit dem Einkörperproblem (festem Kern) gerechnet hätte. Kennt man aber nun einmal — nach Formel (14), § 7 — die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen, so kann man daraus mit Hilfe der Erhaltungssätze auch ohne weiteres die Geschwindigkeitsverteilung der zurückbleibenden Ionen berechnen. Dies gilt wiederum für Emissions- und Absorptions- wie für Streuprozesse (vgl. das in § 1 erwähnte Beispiel des Photoeffekts am H-Atom).

B. Anwendung auf das H-Atom im Grundzustand.

§ 11. Wir wenden uns jetzt zum Fall des Elektrons im Coulombfelde, und zwar behandeln wir dieses Problem in parabolischen Koordinaten:

$$x = \tfrac{1}{2}(\xi - \eta), \quad y = \sqrt{\xi \eta} \cdot \cos \varphi, \quad z = \sqrt{\xi \eta} \cdot \sin \varphi,$$

deren Achse (x) wir in die Richtung des Vektors $\Delta \mathfrak{k} = \mathfrak{k}_{r_1} - \mathfrak{k}_{r_2}$ legen. Dies bietet den Vorteil, daß die Funktion:

$$e^{i(\Delta \mathfrak{k} \cdot \mathfrak{r})} = e^{i |\Delta \mathfrak{k}| x} = e^{i |\Delta \mathfrak{k}| \frac{\xi - \eta}{2}},$$

deren Matrixelement (4) für alle Fragen maßgebend ist, sowie die Eigenschwingung des Grundzustandes ($n_1 = 1$):

$$u_1 = \pi^{-1/2} \alpha^{3/2} e^{-\alpha r} = \pi^{-1/2} \alpha^{3/2} e^{-\alpha \frac{\xi + \eta}{2}} \tag{18}$$

beide nicht von φ abhängen, und daß infolgedessen auch unter den angeregten Eigenschwingungen nur die von φ unabhängigen vorkommen*. Beschränken wir uns also durchweg auf diese letzteren, so lautet die Schrödingergleichung für die Eigenfunktionen des kontinuierlichen Spektrums:

$$\frac{\partial}{\partial \xi}\xi\frac{\partial u}{\partial \xi}+\frac{\partial}{\partial \eta}\eta\frac{\partial u}{\partial \eta}+\left[\frac{k^2}{4}(\xi+\eta)+\alpha\right]u=0.$$

(Die Konstante α ist der reziproke Bohrsche Wasserstoffradius: $\alpha = 4\pi^2 m e^2 h^{-2}$.) Nach den Methoden, die durch die Arbeiten von Schrödinger bekannt geworden sind, erhält man für die Eigenfunktionen die folgende Integraldarstellung:

$$\left.\begin{aligned} u &= u_{k\,m} = C_{k\,m}\cdot f_{k\,m}(\xi)\cdot g_{k\,m}(\eta)\\ f_{k\,m} &= \frac{1}{2\pi i}\oint dz'\, e^{i k \xi z'}\,(z'-\tfrac{1}{2})^{-1/2-i(n+m)}\,(z'+\tfrac{1}{2})^{-1/2+i(n+m)}\\ g_{k\,m} &= \frac{1}{2\pi i}\oint dz''\, e^{i k \eta z''}\,(z''-\tfrac{1}{2})^{-1/2-i(n-m)}\,(z''+\tfrac{1}{2})^{-1/2+i(n-m)}\\ n &= \frac{\alpha}{2k}. \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

Die komplexen Integrale sind in einer einfachen Schleife um die beiden Verzweigungspunkte $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ herum zu erstrecken. Die Funktion u ist reell, wenn k, n und m** reell genommen werden; denn die Vorzeichenänderung von i ist gleichbedeutend mit einer solchen der Integrationsvariablen z', z''. Um alle für uns wichtigen Eigenfunktionen zu erhalten, wird man den Parameter m von $-\infty$ bis $+\infty$ laufen lassen; dann kann man aber k (und damit auch $n = \alpha/2k$) auf positive Werte beschränken, weil eine Vorzeichenänderung von k einer solchen von m gleichkommt, wie man leicht sieht. Wir setzen also fest:

$$k > 0.$$

Das asymptotische Verhalten der Eigenfunktionen im Unendlichen erfährt man bekanntlich durch Umformung des Integrationsweges in zwei Schleifen, die ins (negativ imaginär) Unendliche laufen, und Entwicklung

---

* Denn die Eigenfunktionen sind vom Typus $f(\xi)\cdot g(\eta)\cdot e^{i\mu\varphi}$ ($\mu = 0, \pm 1, \pm 2\ldots$), und alle Matrixelemente ε (4) verschwinden, sobald $\mu \neq 0$.

** Mit komplexem m bekommt man keine stehenden, sondern fortlaufende Wellen; z. B. stellt u mit $m = -n + i/2$ diejenige Lösung der Schrödingergleichung dar, welche der Kernstreuung von Kathodenstrahlen entspricht (vgl. A. Sommerfeld, Ann. d. Phys., im Erscheinen.

des Integranden bei $z = \pm \frac{1}{2}$. Man stößt dabei auf die Hankelsche Integraldarstellung der komplexen Γ-Funktion*:

$$\Gamma(x) = -\frac{1}{2i \sin \pi x} \int_L (-t)^{x-1} e^{-t} dt,$$

bei welcher der Integrationsweg L von $+\infty$ aus im positiven Sinne um 0 herum und wieder nach $+\infty$ zurückläuft. Auf Grund der bekannten Gleichung

$$\Gamma(x)\,\Gamma(1-x) = \frac{\pi}{\sin \pi x} \tag{20}$$

kann man dafür auch schreiben:

$$\frac{1}{\Gamma(x)} = -\frac{1}{2\pi i} \int_L (-t)^{-x} e^{-t} dt. \tag{21}$$

Mit Hilfe dieser Formel erhält man für die asymptotischen Entwicklungen von f und g:

$$f_{km} = 2\,\Re e\, \frac{e^{\frac{\pi i}{2}\left(\frac{3}{2} + i(n+m)\right)}}{\Gamma\left(\frac{1}{2} + i(n+m)\right)} \cdot (k\xi)^{-1/2 + i(n+m)}\, e^{ik\frac{\xi}{2}} + \dots$$

$$g_{km} = 2\,\Re e\, \frac{e^{\frac{\pi i}{2}\left(\frac{3}{2} + i(n-m)\right)}}{\Gamma\left(\frac{1}{2} + i(n-m)\right)} \cdot (k\eta)^{-1/2 + i(n-m)}\, e^{ik\frac{\eta}{2}} + \dots,$$

folglich für u:

$$\left.\begin{aligned} \frac{u_{km}}{C_{km}} = {} & 2\,\Re e\, \frac{e^{-\pi n + \frac{3\pi i}{2}}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}+i(n+m)\right)\Gamma\left(\frac{1}{2}+i(n-m)\right)} (k\varrho)^{-1+2in} \left(\frac{\xi}{\eta}\right)^{im} e^{ikr} + \dots \\ & + 2\,\Re e\, \frac{e^{-\pi n}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}+i(n+m)\right)\Gamma\left(\frac{1}{2}-i(n-m)\right)} (k\varrho)^{-1+2im} \left(\frac{\xi}{\eta}\right)^{in} e^{ikx} + \dots \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Hier bedeutet:

$r = \frac{1}{2}(\xi + \eta) = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, $\varrho = \sqrt{\xi\eta} = \sqrt{y^2 + z^2}$, $x = \frac{1}{2}(\xi - \eta)$.

Da die Eigenwerte der Energie

$$W_k = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m} \quad (m = \text{Masse})$$

nur von k abhängen, ist das Problem bezüglich des Parameters m entartet. Um zu zeigen, daß die Eigenfunktionen (19) trotzdem orthogonal sind, und um dieselben zu normieren, genügt es, mit dem ersten Gliede der asymptotischen Entwicklung (22) zu arbeiten. Die zu erfüllende Orthogonalitäts- und Normierungsbedingung muß offenbar folgendermaßen lauten:

$$\int dS \int_{k_1}^{k_2} dk' \int_{m_1}^{m_2} dm'\, u_{k'm'}\, u_{km} = \begin{cases} 1, \text{ wenn } \dfrac{k_2 - k}{k_1 - k} < 0 \text{ und } \dfrac{m_2 - m}{m_1 - m} < 0 \\ 0 \text{ sonst.} \end{cases} \tag{23}$$

* Vgl. Whittaker und Watson, Modern Analysis, S. 245.

Bei der Ausführung der Integration kann man die beiden Bestandteile in (22), den mit $e^{i\,k\,r}$ und den mit $e^{i\,k\,x}$ gebunden, getrennt behandeln*; die Interferenzglieder geben keinen Beitrag zu (23). Als Wert der Normierungskonstanten ergibt sich:

$$C_{k\,m} = \tfrac{1}{2}\,\pi^{-3/2}\,k\,e^{\pi\,n}\,.\,|\,\Gamma\left(\tfrac{1}{2} + i\,(n+m)\right)|\,.\,|\,\Gamma\left(\tfrac{1}{2} + i\,(n-m)\right)|, \quad (24)$$

oder auch, da nach der Formel (20) $|\,\Gamma\left(\frac{1}{2} + i\,(n \pm m)\right)|^2 = \dfrac{\pi}{Ch\,\pi\,(n \pm m)}$:

$$\left.\begin{aligned} C_{k\,m} &= \frac{k}{2\sqrt{\pi}} \cdot \frac{e^{\pi\,n}}{\sqrt{Ch\,\pi\,(n+m)\,.\,Ch\,\pi\,(n-m)}} \\ &= \frac{k}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{(1+e^{-2\,\pi\,(n+m)})\,(1+e^{-2\,\pi\,(n-m)})}} \end{aligned}\right\} \quad (25)$$

* Beim ersteren Glied führt man die Volumintegration am besten in Polarkoordinaten aus ($dS = 2\,\pi\,d\,\vartheta\,\sin\vartheta\,r^2\,dr$). Bei der Integration über k' ist die Variabilität von $n' = \alpha/2\,k'$ zu berücksichtigen; da aber nur $k'\,r \gg 1$ wesentlich ist, läßt sie sich ausführen. Dann lauten die Integrale über m' und ϑ:

$$\int_0^{\pi} \frac{d\,\vartheta}{\sin\vartheta}\,\frac{(\sin\vartheta)^{2\,i\,\delta}}{k\,r - 2\,n\log k\,r\sin\vartheta} \int_{m_1}^{m_2} d\,m' \left(\frac{1-\cos\vartheta}{1+\cos\vartheta}\right)^{i\,(m'-m)}$$

oder mit $t = \log\dfrac{1-\cos\vartheta}{1+\cos\vartheta}$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\,t\,\frac{(Ch\,t/2)^{-2\,i\,\delta}}{A + B\log Ch\,t/2} \cdot \int_{m_1}^{m_2} d\,m'\;e^{i\,(m'-m)\,t}\,,$$

wo $|\,B\,| \ll |\,A\,|$. Wäre B exakt $= 0$, so wäre der Wert des Integrals nach dem Fouriertheorem $2\,\pi/A$ (oder 0); tatsächlich sorgt aber der Nenner $A + B\log Ch\,t/2$ dafür, daß der Integrand bei $\pm\infty$ wie $|\,t\,|^{-2-i\,\delta}\;e^{i\,\omega\,t}$ (statt wie $|\,t\,|^{-1}\;e^{i\,\omega\,t}$) verschwindet, und damit verschwindet das ganze Integral, zum mindesten nach Ausführung der Integration nach r.

Im zweiten Bestandteil von (22) (mit $e^{i\,k\,x}$) läßt sich die Volumintegration am einfachsten in Zylinderkoordinaten ($dS = 2\,\pi\,d\,\varrho\,\varrho\,d\,x$) ausführen. Ähnlich wie oben stößt man nach Ausführung der Integration nach k' auf das Integral

$$\int_0^{\infty} \frac{d\,\varrho^2}{\varrho^2}\,\frac{f\,(\varrho^2)^{i\,\delta}}{k\,x - n\log f\,(\varrho^2)} \int_{m_1}^{m_2} d\,m'\,(\varrho^2)^{i\,(m'-m)}\,,$$

wo

$$f\,(\varrho^2) = \frac{\sqrt{\varrho^2 + x^2} + x}{\sqrt{\varrho^2 + x^2} - x}\,;$$

oder, mit $t = \log\varrho^2$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\,t\,\frac{(f\,(e^t))^{i\,\delta}}{A + B\log f\,(e^t)} \cdot \int_{m_1}^{m_2} d\,m'\;e^{i\,(m'-m)\,t}\,.$$

§ 12. Die nächste Aufgabe ist die Berechnung der Matrixelemente ε (4):

$$\varepsilon_{1,\,k\,m}(\Delta \mathfrak{k}) = \pi/2 \int_0^\infty d\xi \int_0^\infty d\eta\,(\xi+\eta)\, e^{i\,|\Delta \mathfrak{k}|\,\frac{\xi-\eta}{2}} \cdot u_1 \cdot u_{k\,m} \tag{26}$$

oder mit (18):

$$\varepsilon_{1,\,k\,m}(\Delta \mathfrak{k}) = -\,\pi^{1/2}\alpha^{3/2}\frac{\partial}{\partial \alpha}\int_0^\infty d\xi \int_0^\infty d\eta\, e^{i\,|\Delta \mathfrak{k}|\,\frac{\xi-\eta}{2} - \alpha\frac{\xi+\eta}{2}} \cdot u_{k\,m}.$$

Setzt man hier für $u_{k\,m}$ die Integraldarstellung (19) ein, so wird man zweckmäßig zunächst die Integrationswege in ξ und η etwas von der reellen Achse ins Komplexe verschieben, um die Integrationsreihenfolge mit z', z'' vertauschen zu können; dann ergibt die Integration nach ξ und η:

$$\varepsilon_{1,\,k\,m}(\Delta \mathfrak{k}) = -\,\pi^{1/2}\alpha^{3/2}k^{-2}C_{k\,m}$$
$$\cdot\frac{\partial}{\partial\alpha}\Big\{\frac{1}{2\pi i}\oint dz'\,\frac{(z'-\frac{1}{2})^{-1/2-i(n+m)}(z'+\frac{1}{2})^{-1/2+i(n+m)}}{z'-z_1}$$
$$\cdot\frac{1}{2\pi i}\oint dz''\,\frac{(z''-\frac{1}{2})^{-1/2-i(n-m)}(z''+\frac{1}{2})^{-1/2+i(n-m)}}{z''-z_2}\Big\}$$

wo

$$z_1 = \frac{-|\Delta \mathfrak{k}| - i\alpha}{2k}, \qquad z_2 = \frac{+|\Delta \mathfrak{k}| - i\alpha}{2k}. \tag{27}$$

Da die Integranden in z' und z'' im Unendlichen wie z'^{-2} bzw. z''^{-2} verschwinden, reduzieren sich die beiden Integrale auf die Residuen in den Polen $z' = z_1$ und $z'' = z_2$:

$$\varepsilon_{1,\,k\,m}(\Delta \mathfrak{k})$$
$$= -\,\pi^{1/2}\alpha^{3/2}k^{-2}C_{k\,m}\frac{\partial}{\partial\alpha}\{(z_1-\tfrac{1}{2})^{-1/2-i(n+m)}(z_1+\tfrac{1}{2})^{-1/2+i(n+m)}$$
$$\cdot(z_2-\tfrac{1}{2})^{-1/2-i(n-m)}(z_2+\tfrac{1}{2})^{-1/2+i(n-m)}\}. \tag{28}$$

Man überzeugt sich leicht, daß für $|\Delta \mathfrak{k}| = 0$ ($z_1 = z_2 = -i\alpha/2k$), ε verschwindet (wegen $n = \alpha/2k$), wie es wegen der Orthogonalität von u_1 und $u_{k\,m}$ sein muß.

§ 13. In § 7 wurde gezeigt, daß für die Richtungsverteilung der Rückstoßelektronen die Summe (13) maßgebend ist. An Stelle der „Quantenzahl" l_2 tritt aber hier der kontinuierlich variable Parameter m, und in

---

Der Beitrag des negativ Unendlichen ist Null, wegen $f(0) = \infty$; dagegen liefert das positiv Unendliche, wegen $f(\infty) = 1$, den Beitrag $\pi/A = \pi/kx$, sofern $\frac{m_2 - m}{m_1 - m} < 0$, sonst 0. Die Integration nach x führt dann schließlich zu dem in (24) angegebenen Wert der Normierungskonstanten.

(13) haben wir deshalb die Summe über l_2 in ein Integral über m zu verwandeln:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dm\, \varepsilon_{1,km}(\Delta\mathfrak{f})\, u_{km} = \frac{e^{-ikr}}{r} A_k(\vartheta,\varphi) + \frac{e^{+ikr}}{r} B_k(\vartheta,\varphi). \quad (13a)$$

Dann bleibt die Formel (14) für die Richtungsverteilung gültig. Nach (19), (25) und (28) wird

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dm\, \varepsilon_{1,km}(\Delta\mathfrak{f})\, u_{km}$$

$$= -\pi^{-1/2}\alpha^{3/2}\frac{\partial}{\partial\alpha}\int_{-\infty}^{+\infty} dm\, \frac{f_{km}(\xi)\cdot g_{km}(\eta)}{(1+e^{-2\pi(n+m)})(1+e^{-2\pi(n-m)})}$$

$$\cdot(z_1-\tfrac{1}{2})^{-1/2-i(n+m)}(z_1+\tfrac{1}{2})^{-1/2+i(n+m)}(z_2-\tfrac{1}{2})^{-1/2-i(n-m)}(z_2+\tfrac{1}{2})^{-1/2+i(n-m)}$$

Hier führen wir die Integralformeln (19) für f und g ein, ziehen aber vorher die Integrationswege in z' und z'' auf die reelle Achse zusammen:

$$\oint = (1+e^{-2\pi(n\pm m)})\cdot\int_{-1/2}^{+1/2},$$

wobei sich die Faktoren $1+e^{-2\pi(n\pm m)}$ gegen diejenigen wegheben, die von der Normierungskonstanten (25) herrühren. Vertauscht man die Reihenfolge der Integrationen in m und z', so kann man zunächst die Integrale über z'' und m mittels des Fouriertheorems auswerten; diese kommen nämlich durch die Substitution

$$\log\left(-\frac{z''+\frac{1}{2}}{z''-\frac{1}{2}}\right) = t, \qquad \frac{dz''}{(z''-\frac{1}{2})(z''+\frac{1}{2})} = dt$$

auf die Form:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dm \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, F(t)\, e^{im(t-\bar{t})} = 2\pi\cdot F(\bar{t}),$$

wo

$$\bar{t} = \log\left(-\frac{z'+\frac{1}{2}}{z'-\frac{1}{2}}\cdot\frac{z_1+\frac{1}{2}}{z_2-\frac{1}{2}}\cdot\frac{z_2-\frac{1}{2}}{z_2+\frac{1}{2}}\right).$$

Es bleibt dann noch die Integration über z' auszuführen:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dm\, \varepsilon_{1,km}(\Delta\mathfrak{f})\, u_{km} = \tfrac{1}{2}\pi^{-3/2}\alpha^{3/2}\frac{\partial}{\partial\alpha}$$

$$\{[(z_1-\tfrac{1}{2})(z_2-\tfrac{1}{2})]^{-1/2-in}\cdot[(z_1+\tfrac{1}{2})(z_2+\tfrac{1}{2})]^{-1/2+in}$$

$$\cdot\int_{-1/2}^{+1/2} dz'\cdot e^{ik\xi z'}(z'-\tfrac{1}{2})^{-1/2-in}(z'+\tfrac{1}{2})^{-1/2+in}$$

$$\cdot e^{ik\eta\bar{z}}(\bar{z}-\tfrac{1}{2})^{+1/2-in}(\bar{z}+\tfrac{1}{2})^{+1/2+in}\}.$$

Dabei hängt $\bar{z}$ von z' ab nach folgender Formel:

$$\frac{\bar{z}+\frac{1}{2}}{\bar{z}-\frac{1}{2}} = \frac{z'+\frac{1}{2}}{z'-\frac{1}{2}} \cdot \frac{z_1+\frac{1}{2}}{z_1-\frac{1}{2}} \cdot \frac{z_2-\frac{1}{2}}{z_2+\frac{1}{2}}.$$

Da wir nur das asymptotische Verhalten des Integrals im Unendlichen zu kennen brauchen, deformieren wir in bekannter Weise den Integrationsweg in zwei Äste:

$$\int_{-1/2}^{+1/2} = \int_{-1/2}^{-1/2+i\infty} - \int_{+1/2}^{+1/2+i\infty}$$

und entwickeln den Integranden nach Potenzen von $(z'+\frac{1}{2})$ bzw. $(z'-\frac{1}{2})$. Dann kommt:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dm\, \varepsilon_{1,km}(\Delta \mathfrak{k})\, u_{km} = \tfrac{1}{2}\pi^{-3/2}\alpha^{3/2} e^{\pi n} \frac{\partial}{\partial \alpha} \tag{29}$$

$$\left\{ \frac{i e^{-ikr}[(z_1+\frac{1}{2})(z_2+\frac{1}{2})]^{2in} \cdot \int_0^\infty dt\, t^{2in} e^{-t}}{[k\xi(z_1-\frac{1}{2})(z_2+\frac{1}{2}) + k\eta(z_1+\frac{1}{2})(z_2-\frac{1}{2})]^{1+2in}} \right.$$

$$\left. - \frac{i e^{+ikr}[(z_1-\frac{1}{2})(z_2-\frac{1}{2})]^{-2in} \cdot \int_0^\infty dt\, t^{-2in} e^{-t}}{[k\xi(z_1+\frac{1}{2})(z_2-\frac{1}{2}) + k\eta(z_1-\frac{1}{2})(z_2+\frac{1}{2})]^{1-2in}} \right\}.$$

Dieser Ausdruck kommt, wenn man noch

$$\xi = r + x = r(1+\cos\vartheta), \quad \eta = r - x = r(1-\cos\vartheta)$$

setzt, auf die gewünschte Form (13a).

Den Wert der Amplituden A_k und B_k in (13a) wollen wir nur für den Grenzfall anschreiben, daß die Energie der Rückstoßelektronen groß gegen die Ablösungsarbeit ist:

$$k^2 \gg \alpha^2, \quad n^2 \ll 1.$$

Setzen wir also in (29) $n = 0$* und entnehmen noch die Werte von z_1 und z_2 aus Gleichung (27), so folgt:

$$\left.\begin{aligned} |A_k(\vartheta,\varphi)|^2 &= \frac{4\pi^{-3}\alpha^5 k^2}{[k^2+|\Delta\mathfrak{k}|^2-2k|\Delta\mathfrak{k}|\cos\vartheta+\alpha^2]^4} \\ |B_k(\vartheta,\varphi)|^2 &= \frac{4\pi^{-3}\alpha^5 k^2}{[k^2+|\Delta\mathfrak{k}|^2+2k|\Delta\mathfrak{k}|\cos\vartheta+\alpha^2]^4} \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

* Streng genommen muß man in (29) zuerst die Differentiation nach α ausführen, dann erst darf man n gegen Null gehen lassen. Auf diese Weise erhält man in (30) Zusatzglieder, die auf den ersten Blick von gleicher Größenordnung wie die angeschriebenen scheinen. Tatsächlich machen dieselben aber für die Gesamtintensität ($\int d\Omega[|A|^2+|B|^2]$, vgl. § 15) verschwindend wenig aus, sofern $n^2 \ll 1$.

Hier bedeutet ϑ den Winkel, welchen der Radiusvektor r, d. i. die Richtung des weggehenden Elektrons, mit der x-Achse, d. i. mit der Richtung des Vektors $\Delta\mathfrak{k} = \mathfrak{k}_{r_1} - \mathfrak{k}_{r_2}$ einschließt. Bezeichnet man also den in die Richtung r zeigenden Vektor vom Betrage k mit $\mathfrak{q}$ ($|\mathfrak{q}| = k$), so schreiben sich die Gleichungen (30) einfach:

$$\left.\begin{aligned} |A_k|^2 &= \frac{\text{const}\,.\,k^2}{[|\Delta\mathfrak{k} - \mathfrak{q}|^2 + \alpha^2]^4} \\ |B_k|^2 &= \frac{\text{const}\,.\,k^2}{[|\Delta\mathfrak{k} + \mathfrak{q}|^2 + \alpha^2]^4} \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

§ 14. Bei der Diskussion dieser Formeln befassen wir uns zunächst nur mit der auslaufenden Welle $A_k e^{-ikr}/r$, deren physikalische Deutung ohne weiteres klar ist: sie stellt einen Strom von radial weggehenden Elektronen dar, mit einem Dichtemaximum in der Richtung des Vektors $\Delta\mathfrak{k}$ ($\vartheta = 0, \mathfrak{q} \parallel \Delta\mathfrak{k}$). $\mathfrak{q}\,h/2\pi$ bedeutet den Impulsvektor eines Elektrons.

Nach ihrer Ableitung in § 7 gibt die Formel (31) die Richtungsverteilung vorläufig nur für eine feste Frequenz und Richtung der Streuwelle wieder, also für festes $k = |\mathfrak{q}|$. Darüber hinaus wollen wir jetzt die Geschwindigkeitsverteilung untersuchen, die auftritt, wenn wir die Frequenz der Streuwelle freigeben, aber ihre Richtung noch festhalten (im Kegel $d\omega$). Es kommt hier, wie in § 8, auf die Zahl der Eigenschwingungen pro Frequenzintervall $d\nu$ an: alle Comptonprozesse, welche das gestreute Lichtquant in das Intervall $d\nu$ bringen, bringen auch das Rückstoßelektron in das entsprechende Impulsintervall

$$dk = \frac{dk}{d\nu}\,d\nu = h\left(\frac{dW_k}{dk}\right)^{-1} d\nu.$$

Ihre Zahl ist nach (14) proportional

$$h\left(\frac{dW_k}{dk}\right)^{-1} |A_k|^2\, d\Omega\,.\,\nu^2\, d\nu\, d\omega = |A_k|^2\,\nu^2\, dk\, d\Omega\,.\,d\omega$$

$$= \frac{\text{const}\,.\,\nu^2}{[|\Delta\mathfrak{k} - \mathfrak{q}|^2 + \alpha^2]^4} \cdot k^2\, dk\, d\Omega\,.\,d\omega^*.$$

Man beachte, daß $k^2\,dk\,d\Omega$ das Element des Impulsraumes ist. Die Verteilung der Rückstoßelektronen im Impulsraum ist also beinahe** kugelsymmetrisch um den Punkt $\mathfrak{q} = \Delta\mathfrak{k}$ und hat in diesem ein steiles Maximum.

---

* $d\Omega$ ist der Richtungskegel der Elektronen, $d\omega$ derjenige der Lichtquanten.

** Es ist zu beachten, daß nicht nur ν, sondern auch $\Delta\mathfrak{k}$ mit k variiert; jedoch ist diese Variation im Bereich des Maximums verschwindend gering, wenn $\alpha^2 \ll k^2$.

Der Ort des Maximums entspricht dem Fall, daß das Elektron gerade die gesamte Impulsänderung des Lichtquants aufnimmt, daß also das zurückbleibende Ion in Ruhe bleibt. Die Breite des Maximums ist durch die Ablösungsarbeit α^2 bestimmt; sie bleibt auch in der Grenze für hohe Frequenzen endlich, verschwindet aber relativ zum Absolutbetrag des Impulses. Da $\Delta\mathfrak{k}$ den vom Lichtquant abgegebenen, $\mathfrak{q}$ den vom Elektron aufgenommenen Impuls (multipliziert mit $2\pi/h$) darstellt, so ist offenbar $\Delta\mathfrak{k} - \mathfrak{q}$ der auf das positive Ion übertragene Restimpuls (mal $2\pi/h$) [vgl. § 10]; unsere Formel lehrt, daß dieser im Mittel dem Betrage nach von der Größenordnung α und seine Richtungsverteilung nahezu kugelsymmetrisch sein wird. (Experimentell dürften allerdings diese Kernstöße kaum feststellbar sein.)

Denkt man sich die Bindungsfestigkeit α^2 gegen Null gehend (Kernladung $\to 0$), so zieht sich die Verteilungsfunktion auf das Maximum $\mathfrak{q} = \Delta\mathfrak{k}$ zusammen, wie es dem Grenzfall des Comptoneffektes am freien Elektron entspricht.

Es bleibt nun noch die einlaufende Welle $B_k e^{ikr}/r$ zu diskutieren, die wir bisher ignoriert haben. Ihre Amplitude erreicht nach (30) ihren Maximalwert bei $\vartheta = \pi$; es sind also auch hier diejenigen Elektronen maximal vertreten, deren Geschwindigkeitsvektor parallel und gleichgerichtet zu $\Delta\mathfrak{k}$ ist. In der Tat stellt bei der einlaufenden Welle $(-\mathfrak{q} \cdot h/2\pi)$ den Impulsvektor dar, und die Formeln (31) sagen also aus, daß der einlaufenden und der auslaufenden Welle die gleiche Geschwindigkeitsverteilung entspricht. Allerdings ist bei dem wirklichen Comptonprozeß sicher kein einlaufender Elektronenstrom vorhanden; jedoch darf man von unserer Rechnung, die mit scharf monochromatischen Wellen arbeitet, auch keine detaillierte räumliche Beschreibung des Vorganges erwarten: da wir durchweg mit Wellen rechnen, die den ganzen Hohlraum erfüllen, so tritt auch hier zugleich mit der auslaufenden notwendig die komplementäre einlaufende Welle auf. Es ist dies übrigens keine Schwierigkeit, die für das vorliegende Problem charakteristisch ist; sie tritt überall auf, wo unperiodische Vorgänge (auch rein mechanische) nach der gleichen Methode (Variation der Konstanten) behandelt werden. Will man eine angemessene räumliche Beschreibung eines solchen Vorganges haben, so muß man abgebrochene Wellenzüge einführen und erhält dann „Wellenpakete“ für die fortgehenden Elektronen, wie der Verfasser dies für den Fall der Photoelektronen durchgeführt hat*.

* G. Wentzel, ZS. f. Phys. **40**, 574, 1926, § 5.

§ 15. Obwohl im vorigen Paragraphen unsere eigentliche Aufgabe, die Geschwindigkeitsverteilung der Rückstoßelektronen zu bestimmen, gelöst ist, wollen wir noch kurz das Spektrum der Streustrahlung untersuchen und die diesbezüglichen Resultate der früheren Arbeit des Verfassers* in quantitativ verschärfter Form neu ableiten.

Zunächst gewinnen wir durch Richtungsintegration über $|A_k|^2 + |B_k|^2$ den Wert der Zahl Z_k (14), welche die Gesamtwahrscheinlichkeit dafür angibt, daß ein Lichtquant aus der Eigenschwingung r_1 in die Eigenschwingung r_2 übergeht. Im Grenzfall $k \gg \alpha$ erhält man mit (14) und (30):

$$Z_k = t \cdot 4\pi^2 h \Gamma^2 \left(\frac{d W_k}{d k}\right)^{-1} \cdot \frac{8}{3\pi} \frac{\alpha^5 k |\Delta \mathfrak{k}|^{-1}}{[(|\Delta \mathfrak{k}| - k)^2 + \alpha^2]^3}. \tag{32}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit hat also ein Maximum, wenn $|\Delta \mathfrak{k}| = k$. Im Grenzfall $\alpha = 0$ wird das Maximum unendlich steil, entsprechend dem Compton-Debyeschen Ansatz für die Streuung am freien Elektron.

Man kann die Formel (32) auch ohne den Umweg über die Rückstoßelektronen aus der Formel (12) gewinnen, die in § 6 auf Grund der Orthogonalitäts- und Normierungsrelationen abgeleitet wurde, und die in unserem Falle folgendermaßen zu schreiben ist:

$$Z_k = t \cdot 4\pi^2 h \Gamma^2 \left(\frac{d W_k}{d k}\right)^{-1} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} d m \, |\varepsilon_{1, k m}(\Delta \mathfrak{k})|^2. \tag{12a}$$

In der Tat folgt aus (28), (27) für den Fall $k \gg \alpha$, $|\Delta \mathfrak{k}| - k \cong \alpha$:

$$|\varepsilon_{1, k m}(\Delta \mathfrak{k})|^2 = \frac{1 + 4 m^2}{(Ch \pi m)^2} \cdot \frac{\alpha^5}{[(|\Delta \mathfrak{k}| - k)^2 + \alpha^2]^3}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d m \, |\varepsilon_{1, k m}(\Delta \mathfrak{k})|^2 = \frac{8}{3\pi} \cdot \frac{\alpha^5}{[(|\Delta \mathfrak{k}| - k)^2 + \alpha^2]^3}**.$$

---

* G. Wentzel, ZS. f. Phys. **43**, 1, 1927.

** In der Tat ist

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d m \frac{1 + 4 m^2}{(Ch \pi m)^2} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d x}{Ch^2 x} + \frac{4}{\pi^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d x \cdot x^2}{Ch^2 x} = \frac{8}{3\pi},$$

da

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d x}{Ch^2 x} = Th \, x \Big|_{-\infty}^{\infty} = 2 \quad \text{und} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d x \cdot x^2}{Ch^2 x} = \frac{\pi^2}{6}.$$

Die letztere Formel leitet man ab, indem man das komplexe Integral

$$\oint \frac{d x \cdot x^n}{Ch^2 x} \quad (n = 3 \text{ oder } 4)$$

Setzt man dies in (12a) ein, so ergibt sich für die Umgebung des Maximums $k \simeq |\Delta \mathfrak{k}|$ völlige Übereinstimmung mit (32), was eine Probe auf die Richtigkeit der Normierungskonstanten (25) bedeutet.

Nach § 8, Formel (15), ist die in den Frequenzbereich $d\nu$ und in den Kegel $d\omega$ gestreute Lichtenergie gleich

$$Z_k \cdot h\nu \cdot \frac{\nu^2}{c^3} d\nu d\omega = J_\nu d\nu d\omega. \tag{15}$$

Die Intensitätsverteilung des kontinuierlichen Streuspektrums wird also nach (32) und (10) beschrieben durch die Funktion

$$J_\nu d\nu = \text{const} \frac{|\Delta \mathfrak{k}|^{-1}}{[(|\Delta \mathfrak{k}| - k)^2 + \alpha^2]^3} \nu^2 d\nu, \tag{33}$$

wo $|\Delta \mathfrak{k}|$ und k folgendermaßen von $\nu = \nu_{r_2}$ abhängen:

$$|\Delta \mathfrak{k}| = |\mathfrak{k}_{r_1} - \mathfrak{k}_{r_2}| = \frac{2\pi}{c} |\nu_{r_1} \mathfrak{n}_{r_1} - \nu_{r_2} \mathfrak{n}_{r_2}|$$

$$\frac{k^2 h^2}{8\pi^2 m} = W_k = W_1 + h(\nu_{r_1} - \nu_{r_2}).$$

Das Intensitätsmaximum liegt, wie schon gesagt, bei $k = |\Delta \mathfrak{k}|$, was dem Ort der Comptonlinie bei der Streuung am freien Elektron entspricht. Die Halbwertsbreite $\delta\nu$ der Comptonlinie ergibt sich aus der folgenden Formel:

$$\frac{\delta\nu}{\Delta\nu} = \frac{\delta W_k}{W_k} = 2\frac{\delta k}{k} = 4\sqrt{\sqrt[3]{2} - 1} \cdot \frac{\alpha}{k}$$

$$= 2{,}04 \cdot \frac{\alpha}{k} = 2{,}04 \sqrt{\frac{|W_1|}{W_k}} \tag{34}$$

oder auch:

$$\delta\nu = 2{,}04 \cdot \sqrt{\frac{|W_1|}{h} \cdot \Delta\nu}.$$

Hier bedeutet $\Delta\nu$ den Abstand des Maximums der Comptonlinie von der Primärlinie ν_{r_1}.

Für die Gesamtintensität des kontinuierlichen Spektrums, noch dividiert durch die Energiedichte der Primärwelle (vgl. § 8), erhält man

---

entlang der reellen x-Achse von $-\infty$ bis $+\infty$ und dann auf der um πi verschobenen Parallelgeraden wieder zurückführt. Da dies Rundintegral gleich dem Residuum im Pole $x = \pi i/2$ sein muß, erhält man die Beziehung:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx \cdot x^n}{Ch^2 x} - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx\,(x + \pi i)^n}{Ch^2 x} = -2\pi i \cdot n \left(\frac{\pi i}{2}\right)^{n-1}$$

und daraus folgt mit ($n = 3$ oder 4) die angegebene Formel.

nach (15), (32) und (10), wenn man k statt ν als Integrationsvariable einführt, den Ausdruck:

$$t \cdot d\omega \cdot \frac{e^4}{m^2 c^3} \sin^2 \Theta \cdot \frac{8}{3\pi} \alpha^5 \int_0^\infty \frac{dk}{[(|\Delta k| - k)^2 + \alpha^2]^3} \cdot \left(\frac{\nu}{\nu_{r_1}}\right)^2 .$$

Da $|\Delta \mathfrak{k}|$ und ν sich im Bereich der Comptonlinie (34) nur wenig ändern, kann man sie durch ihre Werte am Ort des Maximums ersetzen. Die Auswertung des Integrals ergibt schließlich für die gesamte Energie, die pro Sekunde in das kontinuierliche Spektrum und in den Kegel $d\omega$ gestreut wird, den Zahlwert:

$$d\omega \cdot \frac{e^4}{m^2 c^3} \sin^2 \Theta \cdot \left(\frac{\nu_{\max}}{\nu_{r_1}}\right)^2 \cdot \quad \text{Energiedichte der Primärwelle.} \quad (17\,a)$$

Für dieselbe Größe haben wir in § 8, unter Benutzung der Vollständigkeitsrelation für die Eigenfunktionen des H-Atoms und unter Vernachlässigung der kleinen Größen $\Delta\nu/\nu = \nu_{k n_1}/\nu$, dasselbe Resultat erhalten, abgesehen von dem Faktor $(\nu_{\max}/\nu_{r_1})^2$, der uns infolge jener Vernachlässigung entgangen war [vgl. (17)].

Dazu ist zu bemerken, daß unsere Rechengenauigkeit keinesfalls ausreicht, um zu entscheiden, welche Potenz von $(\nu_{\max}/\nu_{r_1})$ in die Intensitätsformel eingeht; sonst hätten wir uns nicht auf die erste Näherung der Störungsrechnung (Diracs „true scattering") beschränken dürfen. Es ist zu erwarten, daß in der nächsten Näherung, bei der die Resonanzglieder der Dispersionsformel mit zu berücksichtigen wären, die dritte (statt der zweiten) Potenz von $(\nu_{\max}/\nu_{r_1})$ in (17 a) auftreten wird, wie es auch für den Grenzfall des freien Elektrons bekannt ist.

Zürich, Physikal. Institut der Universität, im September 1929.

Notiz über den normalen quadratischen Zeemaneffekt*.

Von **E. Guth** in Wien.

(Eingegangen am 16. September 1929.)

Für die durch den quadratischen Zeemaneffekt bedingte maximale Verschiebung der Zeemanaufspaltung (nach violett) liefert eine wellenmechanische Näherungsformel $\Delta\lambda = -0{,}066$ Å und als obere Grenze $\Delta\lambda = -0{,}078$ Å für den Fall der 13ten Balmerlinie bei einem Magnetfeld von 30000 Gauß. Der Effekt ($\sim n^4$) tritt nur bei hohen (Haupt-) Quantenzahlen merklich in Erscheinung und ist daher zu einer Entscheidung zwischen der älteren und der neueren Quantentheorie ungeeignet. Im betrachteten Spezialfall ist z. B. die maximale Verschiebung im Rahmen der ersteren: $\Delta\lambda = -0{,}0777$ Å fast identisch mit der soeben angegebenen wellenmechanischen oberen Grenze für den Effekt.**

Im Gegensatz zum quadratischen Starkeffekt*** scheint der normale quadratische Zeemaneffekt (q. Z.-E.) auf Grund der Wellenmechanik bisher nicht diskutiert worden zu sein, wahrscheinlich, weil der Effekt experimentell noch nicht nachgewiesen werden konnte. Vielleicht ist aber die Mitteilung der folgenden, rechnerisch sehr einfachen Abschätzung des Effektes nicht ganz überflüssig, da die Kapitzaschen Mittel möglicherweise schon in naher Zukunft den Effekt aufzufinden gestatten.

1. Legen wir das (homogene) Magnetfeld in die z-Richtung, so lautet der in der magnetischen Feldstärke H quadratische Term, sogleich auch auf Polarkoordinaten mit der Polarachse in der Richtung des Magnetfeldes umgerechnet, in der Hamiltonfunktion des Wasserstoffelektrons:

$$-\frac{e^2\pi^2}{c^2h^2}H^2R^2 = -\frac{e^2\pi^2}{c^2h^2}r^2\sin^2\vartheta, \tag{1}$$

wobei e, c, h die übliche Bedeutung haben, $R = \sqrt{x^2+y^2}$ den Abstand des Elektrons von der durch den Kern gelegten Feldrichtung, $r = \sqrt{R^2+z^2}$ die Entfernung des Elektrons vom Kern und ϑ den Polarwinkel bezeichnet. Die Berechnung des Effektes vereinfacht sich nun dadurch sehr, daß er gemäß (1) nur bei großer Feldstärke und großem Radius, d. h. großer Hauptquantenzahl n überhaupt eine Rolle spielt. In diesem Bereich tritt

---

* Diese Notiz ist anfangs 1927 entstanden; vgl. auch Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel), Bd. IV, Kap. 5, S. 518, Anm. 1.

** Die genauere Störungsrechnung ergibt $\Delta\lambda = -0{,}073$ Å, vgl. Th. Sexl u. O. Halpern, l. c. Anmerkung *** auf S. 371.

*** Literatur s. Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel), Bd. IV, Kap. 5, Ziff. 47. — Vollkommene Bestätigung der wellenmechanischen Formel bei H. Rausch v. Traubenberg u. R. Gebauer, ZS. f. Phys. **56**, 254, 1929; M. Kiuti, ebenda **57**, 658, 1929 (Anmerkung bei der Korrektur).

nämlich einerseits die Paschen-Backsche Umwandlung des im Prinzip immer anomalen Zeemaneffektes in einen normalen ein, andererseits können die relativistischen bzw. die Spinterme, die nur für kleine n etwas ausmachen*, vernachlässigt und (1) als gewöhnlicher Störungsterm betrachtet werden. Es kann somit angenommen werden, daß linearer und q. Z.-E. sich linear überlagern.

Für das Experiment ist wohl hauptsächlich nur die Ermittlung der durch den q. Z.-E. bedingten maximalen Verschiebung einer Linie bzw. der zu ihr gehörigen (normalen) Zeemanaufspaltung von Bedeutung. Die entsprechende Störungsenergie gewinnt man in erster Näherung durch Mittelung von (1) über die ungestörte Bewegung. Es ist nun:

$$\overline{r^2} = \int r^2 |\psi|^2 d\tau = \frac{1}{2} r_0^2 n^2 [5n^2 - 3l(l+1) + 1]; \quad 0 \leqq l \leqq n-1 \quad (2)$$

und

$$\overline{\sin^2 \vartheta} = \int \sin^2 \vartheta |\psi|^2 \vartheta \tau = \frac{2}{(2l-1)(2l+3)} (l^2 + l + m^2 - 1); \; -l \leqq m \leqq +l. \quad (3)$$

ψ bedeutet hier eine ungestörte Wasserstoffeigenfunktion, $r_0 = \dfrac{n^2 h^2}{4\pi^2 m_0 e^2}$ den Radius der ersten Bohrschen Wasserstoffbahn (m_0: Elektronenmasse), l die Azimutalquantenzahl und m die magnetische Quantenzahl. (2) ergibt sich nach bekannten Methoden**. (3)führt auf einen Spezialfall des Integrals $\int_{-1}^{+1} x^2 P_l^m P_{l'}^m dx$ ($x = \cos\vartheta$, $P_l^m(x)$ die m-te zugeordnete Kugelfunktion l-ter Ordnung), das mit Hilfe der Rekursionsformel***:

$$(2l+1)\, x\, P_l^m = (l-m+1) P_{l+1}^m + (l+m) P_{l-1}^m \quad (4)$$

und der Normierungsrelation für die Kugelfunktionen leicht ausgewertet werden kann. Die Störungsenergie wird somit nach (1), (2) und (3), indem wir gleich $l = m$ setzen:

$$\Delta E(H^2) = -\frac{h^4 n^2 H^2}{256 \pi^4 m_0^3 e^2 c^2} [5n^2 - 3l(l+1) + 1] \frac{2l+2}{2l+3}. \quad (5)$$

Aus dieser Formel, die zunächst nur für einen Term gilt, kann sogleich auch die Verschiebung einer Linie angenähert entnommen werden. Denn wegen

---

* Diese Terme sind proportional $1/n^3$, der q. Z.-E. ist hingegen $\backsim n^4$, da $R \backsim n^2$ ist.

** E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 437, 1926 (III. Mitt.) Math. Anhang; I. Waller, ZS. f. Phys. **38**, 635, 1926.

*** Diese Formel wird auch bei der Ableitung der Auswahlregel für l (vgl. z. B. O. Klein, ZS. f. Phys. **41**, 407, 423—426, 1927,) oder bei der Berechnung der Matrizen des H-Atoms (vgl. z. B. C. Eckart, Phys. Rev. **28**, 927, 1926) verwendet.

der Proportionalität des q. Z.-E. mit n^4 läßt sich die Beeinflussung des Grundterms im Vergleich zu der des Laufterms vernachlässigen.

Für die 13te Balmerlinie ($n = 15$) nimmt (5) seinen maximalen Wert für $l\,(= m) = 3$ an. Wirkt ein Magnetfeld von 30000 Gauß, so folgt dann aus (5) auf Wellenlängen umgerechnet:

$$\Delta\lambda = \frac{8h^3c}{\pi^2 m_0 e^4}\Delta E = -0{,}066\ \text{Å}. \tag{6}$$

Um diesen Betrag erscheint das normale Zeemanaufspaltungsbild nach violett [Minuszeichen in (1) bzw. (5)] verschoben.

Eine obere Grenze für die soeben angenähert berechnete Verschiebung erhalten wir, indem wir von vornherein bloß Bewegungszustände senkrecht zum Feld betrachten*. Die Verschiebung ist dann wieder durch (5) gegeben, wenn wir $\frac{2l+2}{2l+3}$ durch Eins ersetzen. Der Ausdruck erreicht dann sein Maximum für $l = 0$ und es resultiert für dieselben n- und H-Werte wie vorhin:

$$\Delta\lambda = -0{,}078\ \text{Å}. \tag{7}$$

Vergleichshalber erwähnen wir noch, daß die Lorentzverschiebung im selben Fall $\Delta\lambda = \pm 0{,}190$ Å beträgt. Für $H = 75000$ Gauß ist jedoch $\Delta\lambda\,(H^2) = -0{,}488$ Å nach dieser, bzw. $\Delta\lambda\,(H^2)$ 0,413 Å nach der vorigen Abschätzung bereits ungefähr gleich der entsprechenden Lorentzverschiebung: $\Delta\lambda\,(H) = \pm 0{,}475$ Å.

2. Im Rahmen der älteren Quantentheorie bilden bei dem Problem des q. Z.-E. Bahnen senkrecht zum Feld und von kleinstem Drehimpuls Integrale der Bewegungsgleichungen. Der für den $\vartheta = \pi/2$ über die ungestörte Bewegung gemittelte Ausdruck (1) ist also dort keine bloße obere Grenze, sondern der exakte Maximalwert der Verschiebung. Anstatt (2) gilt gemäß der älteren Theorie bekanntlich:

$$\overline{r^2} = \tfrac{1}{2} r_0^2 n^2 [5n^2 - 3k^2];\ 1 \leqq k\,(= l+1) \leqq n. \tag{2a}$$

Der relative Unterschied zwischen (2a) und (2) ist nur für kleine n merklich. So verhalten sich im Grundzustand (2a) und (2) zueinander wie 1 : 3. Für hohe n gehen natürlich die beiden Ausdrücke asymptotisch ineinander über. Dieser Umstand legitimiert die bei der Abschätzung (7) gemachte a priori-Beschränkung der Freiheitsgrade der Bewegung durch die Annahme $\vartheta = \pi/2$ — trotzdem bekanntlich in der Wellenmechanik alle Freiheitsgrade eines Systems von Haus aus angesetzt werden müssen. Für

* Wir setzen also in (1) $\vartheta = \pi/2$. Über die Berechtigung dieser Annahme vgl. 2. und 3.

die von uns in 1. ins Auge gefaßte 13te Balmerlinie und für $H = 30000$ Gauß ist z. B. die wellenmechanische obere Grenze (7) bereits beinahe identisch mit der gemäß (2a) berechneten maximalen Verschiebung*:

$$\Delta\lambda = -0{,}0777 \text{ Å}. \tag{7a}$$

3. Die durch (6) bzw. (7) erzielte Annäherung ist bereits von solcher Güte, daß sie auch durch eine Schrödingersche Störungsrechnung**, die der Entartung des ungestörten Problems Rechnung trägt und die maximale Verschiebung auf numerischem Wege liefert, nur unbeträchtlich verbessert werden könnte***. Für $n = 1$ ergibt sich, wie leicht zu sehen, auch nach diesem Verfahren der durch (1), (2) und (3) gegebene Wert der Störungsenergie. Nur für nicht zu hohe $n > 1$ sind größere Abweichungen möglich. Allerdings ist im letzteren Falle der q. Z.-E. unmerklich klein, auch wären relativistische bzw. Spinterme zu berücksichtigen. Die Berechnung der genaueren „Feinstruktur" des q. Z.-E., die auch schon in der älteren Quantentheorie durch keine allgemeine Formel angebbar war, ist auch wellenmechanisch schwerlich durchführbar. Sie wäre übrigens auch für das Experiment kaum von Interesse, solange ein Nachweis der in 1. berechneten Verschiebung fehlt. Praktisch ist also schon die Abschätzung (6) bzw. (7) oder — was für hohe n dasselbe ist — (7a) völlig ausreichend. Die genauere Störungsrechnung hat daher höchstens methodisches Interesse.

4. Da der q. Z.-E. nur für hohe n merkbar werden kann, eignet er sich — im Gegensatz zum quadratischen Starkeffekt — nicht gut zu einer Entscheidung zwischen der älteren und der neueren Quantentheorie. Eine solche ist jedoch bei der (atomaren) diamagnetischen Suszeptibilität — wie auch bei der atomaren Dielektrizitätskonstante**** — möglich. Hierfür gilt nämlich klassisch nach Pauli†: $\chi = -\frac{e^2}{4 m_0 c^2}\overline{r^2}$. Für den

---

* Der von O. Halpern, ZS. f. Phys. **18**, 352, 1923, ebenfalls auf Grund der älteren Quantentheorie angegebene Maximalwert: $\Delta\lambda = -0{,}1$ Å ist von derselben Größenordnung. Dort wird auch die ältere Literatur zum q. Z.-E. angeführt.

** $\overline{r^2 \sin^2\vartheta}$ tritt dort in der Hauptdiagonale einer Säkular(determinanten)-gleichung auf. Wir vernachlässigen somit in (5) die Nebendiagonalglieder, die den Wert von ΔE bzw. $\Delta\lambda$ heraufsetzen, kompensieren dies jedoch teilweise durch Aufsuchung des Maximums von ΔE für ein bestimmtes l ($= m$), während dort über alle zulässige l (das Maximum liegt immer, wie auch nach 2. in der älteren Theorie, bei $m = 0$) gewissermaßen gemittelt wird.

*** In der Tat erhalten Th. Sexl u. O. Halpern (Ann. d. Phys., im Erscheinen) den von (6) bzw. (7) nur wenig abweichenden Wert $\Delta\lambda = -0{,}073$. Es ist also auch streng — nicht nur nach (5) — $(\Delta\lambda)_{\text{Max}}$ in der Wellenmechanik etwas kleiner als der strenge Maximalwert (7a) der älteren Quantentheorie.

**** Vgl. z. B. Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel), Bd. IV, Kap. 5, S. 517, Anm. 3.

† W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **2**, 201, 1920.

Grundzustand ($n = 1, l = m = 0$) hat nun $\overline{\sin^2\vartheta}$ nach Ausweis von (3) den (klassischen) Wert $^2/_3$ und $\chi = -\frac{e^2}{6 m_0 c^2}\overline{r^2}$ mißt in diesem Fall, in dem (2) und (2a) sich wie 3 : 1 zueinander verhalten, $\overline{r^2}$ allein. Das Experiment spricht durchaus für (2) und gegen (2a). Wir begnügen uns hier mit einem Hinweis auf die seither erschienene Literatur*.

5. Bemerkt sei noch, daß außer dem hier betrachteten q. Z.-E. — der dem Term (1) entspringt — auch die Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem angelegten Magnetfeld auf in H quadratische Glieder in dem Energieausdruck führt. Auch dieser Effekt — der in gewissem Sinne als magnetisches Gegenstück des quadratischen Starkeffekts angesehen werden kann — wird mitunter gleichfalls als quadratischer Zeemaneffekt bezeichnet. Er wurde im Rahmen der älteren Quantentheorie von Landé** berechnet. Für Dubletts haben ferner Heisenberg und Jordan*** diesen Effekt im Rahmen der Matrizentheorie berücksichtigt und leiteten die Voigt-Sommerfeldschen Formeln ab. Eine allgemeinere hierhergehörige Formel wurde von Hill und van Vleck**** angegeben.

Wien, Institut für theoretische Physik der Universität.

---

* J. H. van Vleck, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 662, 1926; Phys. Rev. **31**, 587, 1928; L. Pauling, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 181, 1927; J. C. Slater, Phys. Rev. **32**, 349, 1928; K. F. Niessen, ebenda **34**, 253, 1929; F. Bitter, Phys. ZS. **30**, 497, 1929. — Die im Text angeführte Formel gibt im Rahmen der neueren Quantentheorie eine obere Grenze für χ an und gilt exakt für kugelsymmetrische Gebilde, d. h. für Atome.

** A. Landé, ZS. f. Phys. **30**, 329, 1624.

*** W. Heisenberg u. P. Jordan, ZS. f. Phys. **37**, 273, 1926.

**** E. L. Hill u. J. H. van Vleck, Phys. Rev. **31**, 715, 1928. In dieser Notiz wird bemerkt, daß auch für den mit R^2 proportionalen q. Z.-E. eine Formel erhalten wurde, worüber jedoch nähere Angaben fehlen.

Über die Gültigkeitsgrenzen des Kosinusgesetzes der Molekularstrahlung.

(Zweite Mitteilung.)

Von **Herbert Mayer** aus Cernäuti, z. Z. in Tübingen.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Mai 1929.)

Mit einer a. a. O. beschriebenen Drehwaagemethode werden die Gültigkeitsgrenzen des Kosinusgesetzes der Molekularstrahlung untersucht. Es wird gefunden, daß das Kosinusgesetz für verschieden große Öffnungen in dünner Wand (von 0,09 bis 0,000 06 mm^2) gilt, selbst wenn der Druck in dem Raume, aus dem die Moleküle kommen, bis auf 4,5 mm Hg erhöht wird, vorausgesetzt, daß der Druck in dem Raume, in den die Moleküle fliegen, genügend tief gehalten wird. Dagegen tritt, sobald die Moleküle aus dem Raume I in den Raum II nicht durch eine Öffnung in sehr dünner Wand, sondern durch einen Kanal strömen, eine starke Strahlbildung der ausströmenden Moleküle ein. Die Form des Strahles ist von der Länge des Kanals, sobald diese das etwa Dreifache des Durchmessers erreicht hat, unabhängig, ebenso von dem Durchmesser des Kanals und von der Art des durchströmenden Gases. Die Auswertung der experimentell ermittelten Impulsfunktionen ergibt, daß die Moleküldichte in der Richtung der Kanalachse etwa zehn- bis zwölfmal so groß ist als im Falle isotroper Verteilung der austretenden Moleküle.

Vor kurzem konnte mit einer empfindlichen Drehwaagemethode* die Gültigkeit des Kosinusgesetzes der Molekularstrahlung für den Fall nachgewiesen werden, daß die durch eine sehr kleine Öffnung fliegenden Gasmoleküle eine gegenüber den Dimensionen dieser Öffnung sehr große mittlere freie Weglänge haben, und daß die Dicke der Wand, in welcher sich die Öffnung befindet, gegenüber den Dimensionen der letzteren sehr gering ist.

Die Untersuchungen wurden mit Rücksicht auf verschiedene mit ihnen in Zusammenhang stehende Fragen weitergeführt. Vor allem schien aus Beobachtungen von Stern und Knauer** hervorzugehen, daß das Kosinusgesetz nicht mehr gilt, wenn der Druck in dem Raume I, aus dem der Molekularstrahl durch die enge Öffnung in den hochevakuierten Raum II eintritt, die Höhe von etwa 0,5 mm Hg erreicht***. Die starke Abnahme der Intensität des Strahles in seinem zentralen Teil, die, von diesem Drucke angefangen, beobachtet wurde, wird von den Genannten durch die Annahme erklärt, daß sich das Gebiet der diesem Drucke entsprechenden kleinen mittleren freien Weglänge durch die Öffnung bis in

* H. Mayer, ZS. f. Phys. **52**, 235, 1928.

** F. Knauer und O. Stern, ZS. f. Phys. **39**, 765, 1926.

*** Bei den Spaltdimensionen 0,022 × 6 mm.

einen kleinen halbkugelförmigen Raum vor dieser erstreckt; durch die relativ häufigen Zusammenstöße, die in diesem Raume vor der Öffnung* noch erfolgen sollen, wird eine starke Streuung der Gasmoleküle bewirkt, die sich durch eine Abnahme der Intensität im zentralen Teil des Strahles bemerkbar macht. Dies würde jedoch bedeuten, daß das Kosinusgesetz der Molekularstrahlung hier nicht mehr gilt.

Aus Untersuchungen von Johnson** dagegen scheint zu folgen, daß die von Stern und Knauer beobachteten Erscheinungen bei starker Kühlung der Wände des Spaltraumes verschwinden.

Die oben erwähnte Methode gestattet es, diese Erscheinungen direkt zu prüfen und so zu entscheiden, ob das Kosinusgesetz in dem genannten Falle noch gilt oder nicht.

Ferner sollte die Verteilung der ausströmenden Moleküle in jenen Fällen gemessen werden, wo die Dicke der Wand, in welcher sich die Öffnung befindet, mit den Dimensionen derselben vergleichbar oder sogar größer wird, d. h. wenn an Stelle der Öffnung ein Kanal tritt. Diese Frage ist für verschiedene Untersuchungen, so z. B. Kanalstrahlenuntersuchungen***, von grundsätzlicher Bedeutung.

Methode und Meßapparatur sind in der eingangs erwähnten Arbeit beschrieben. Der Meßapparat hatte dadurch eine Verbesserung erfahren, daß der den Quarzfaden und das Flügelchen tragende Glasstab T (siehe l. c. Fig. 3) an einem mit Mikrometerschraube versehenen Schlitten befestigt war; letzterer konnte mit Hilfe eines Schliffes, der dem den Stab T tragenden Schliff gegenüber angeblasen war, in der Richtung des Glasrohres R verschoben werden. Auf diese Weise konnte das Flügelchen im Hochvakuum jederzeit sowohl in der Strömungsrichtung des Molekularstrahls als auch senkrecht dazu verschoben werden.

a) Erhöhter Druck im Raume I; Lochöffnungen verschiedener Dimensionen in einer Al-Folie von 0,007 mm Dicke. Es wurden zwei Öffnungen**** untersucht; die eine hatte annähernd die Form eines rechteckigen Spaltes von den Dimensionen $0{,}01 \times 0{,}05$ mm. Die Ränder waren unregelmäßig fein gezackt; die Fläche war etwa 0,0006 mm^2 groß; sie wurde — weil für die vorliegenden Untersuchungen unnötig — nicht genau ausgemessen. Die zweite Öffnung hatte quadra-

* F. Knauer und O. Stern sprechen von einer Hg-Dampfwolke vor dem Spalt.

** J. Johnson, Nature 1927.

*** Vgl. W. Gerlach, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 17, 1929.

**** Die dünne Al-Folie hatte zahlreiche Löcher verschiedenster Dimensionen; von diesen wurden die obigen ausgesucht.

tische Form mit einer Seitenlänge von 0,008 mm; die Ränder waren ebenfalls gezackt, die Fläche etwa 0,00006 mm².

Der Al-Flügel der Drehwaage hatte eine Breite von 1 mm und eine Länge von 6 mm. Der Quarzfaden war etwa 10 cm lang und etwa 0,001 mm dick.

Der Druck im Raume I wurde zwischen 0,4 bis 4,5 mm Hg verändert. Der Druck im Raume II war immer kleiner als der Quecksilber-

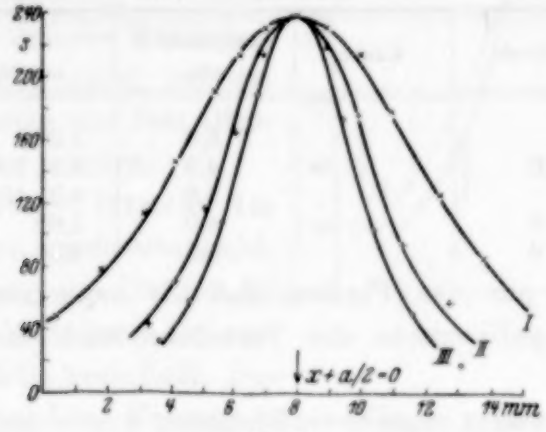


Fig. 1.

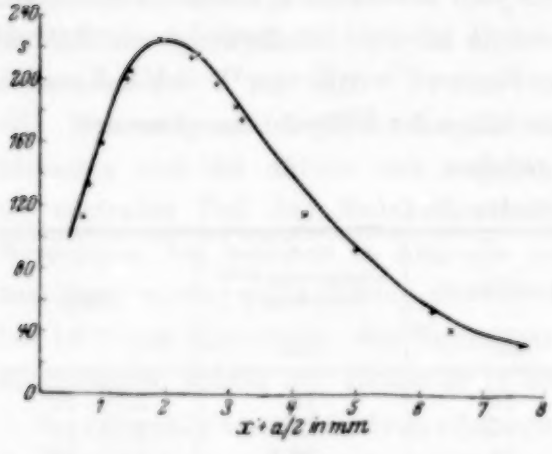


Fig. 2.

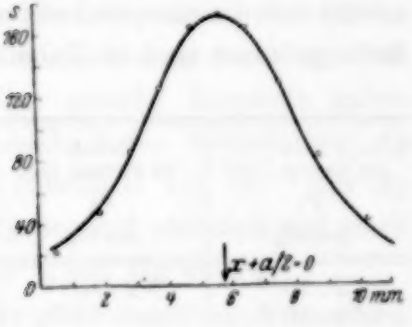


Fig. 3.

dampfdruck bei der Temperatur des Meßraumes (etwa 18 bis 20° C). Kühlung mit flüssiger Luft zur Entfernung des Hg-Dampfes erwies sich als unnötig (siehe unten).

Die Ergebnisse der nach Methode A und B (l. c., A Verteilung im peripheren, B im zentralen Teil des Strahles) ausgeführten Messungen sind in Fig. 1 bis 3 gegeben. Die ausgezogenen Kurven sind theoretisch nach Formel 1 und 2 (l. c.) berechnet, die Kreuze, Kreise usw. sind die experimentell gemessenen Ausschläge in ihrer relativen Lage zu den

theoretisch berechneten Kurven*. Um die drei Kurven in Fig. 1 der besseren Übersichtlichkeit wegen im Scheitelpunkt zusammenfallend zeichnen zu können, sind die wirklich beobachteten Ausschläge durch die Faktoren 1,42 (Kurve I), 1,07 (Kurve II) und 1,33 (Kurve III) dividiert**. In Fig. 2 und 3 sind die wahren Ausschläge eingetragen.

Die Konstanz der Drucke in I und II wurde durch Messung vor und nach jeder Messungsreihegeprüft. Tabelle 1 enthält die Daten zu diesen Messungen.

Tabelle 1.

Figur	Methode	Kurve	Entfernung d mm	P_1 mm Hg	P_2 mm Hg
1 (Öffnung 1)	B	I	8,0	1,87	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
		II	4,9	$5{,}7 \cdot 10^{-1}$	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$
		III	3,8	$4{,}3 \cdot 10^{-1}$	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$
2 (Öffnung 1)	A		4,0	1,69	$9{,}2 \cdot 10^{-4}$
3 (Öffnung 2)	B		5,0	4,55	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$

Man ersieht aus den Figuren, daß die experimentell gefundenen Ausschlagswerte vollkommen der Verteilung nach dem Kosinusgesetz entsprechen.

Das Vorhandensein ungestörter Strömung wurde auch auf eine andere Weise geprüft. Das Flügelchen, das jetzt aus einem kreisrunden Blättchen von 3 mm Durchmesser bestand, wurde in einer Entfernung von 7,0 mm vor die erste Öffnung gebracht; im Raume I wurde der Druck sukzessive erhöht und die entsprechenden Ausschläge des Flügelchens gemessen. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2.

Druck im Raume I*** P_1 mm Hg	Druck im Raume II* P_2 mm Hg	Ausschlag s mm	Korrigierter**** Ausschlag s' mm	$s'/\Delta p$
$7{,}2 \cdot 10^{-2}$	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$	18	18	$2{,}50 \cdot 10^{2}$
$1{,}74 \cdot 10^{-1}$	$9{,}2 \cdot 10^{-5}$	47	47,5	$2{,}72 \cdot 10^{2}$
$3{,}14 \cdot 10^{-1}$	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$	84	86,5	$2{,}75 \cdot 10^{2}$
$5{,}22 \cdot 10^{-1}$	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$	139	145	$2{,}77 \cdot 10^{2}$
$7{,}38 \cdot 10^{-1}$	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	193	204	$2{,}76 \cdot 10^{2}$
$9{,}48 \cdot 10^{-1}$	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$	248	263	$2{,}76 \cdot 10^{2}$
1,34	$6{,}3 \cdot 10^{-4}$	348	380	$2{,}83 \cdot 10^{2}$

* Dasselbe gilt für alle folgenden Figuren.

** Da diese Darstellungsweise auch in den folgenden Figuren verwendet wird, sollen diese Faktoren als Umrechnungsfaktoren bezeichnet werden; sie werden dort unter den zu den einzelnen Kurven gehörenden Daten angegeben.

*** Während dieser Messung wurde mit CO_2 gekühlt.

**** Bezüglich dieser Korrektion siehe H. Mayer, ZS. f. Phys. **52**, 243, 1928, Anmerkung unten. Diese Korrektion wurde an allen nach Methode B gemessenen Ausschlägen angebracht.

Die Konstanz des Verhältnisses $s'/\Delta p$ zeigt, daß eine Intensitätsabnahme im zentralen Teil des Molekularstrahls nicht eintritt, wenn der Druck in I selbst über 1 mm Hg erhöht wird.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß im Bereich der von Knauer und Stern verwendeten Spaltdimensionen und Drucke im Ofenraum das Kosinusgesetz der Molekularstrahlung noch gilt. Die von den Genannten beobachtete Verminderung der Intensität im zentralen Teil des Molekularstrahls kann somit nicht auf die Bildung einer Wolke vor dem Ofenspalt zurückgeführt werden.

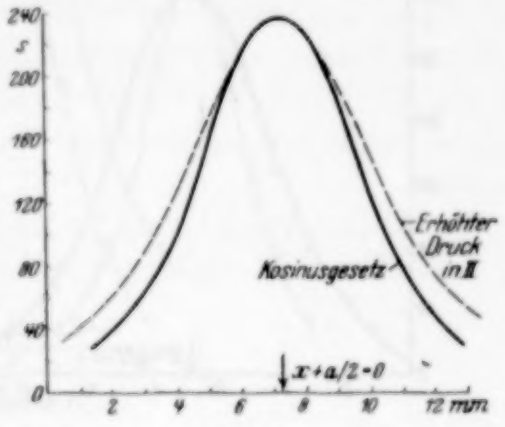


Fig. 4.

b) Erhöhter Druck im Raume II. Sodann wurde untersucht, wie eine Steigerung des Druckes im Raume II* die Verteilung der ausströmenden Moleküle beeinflußt. Das Ergebnis einer solchen Messung ist in Fig. 4 gegeben. Die Öffnung bestand aus einem kreisrunden Loch von 0,31 mm Durchmesser. Die Entfernung d betrug 5,0 mm, die Drucke waren: $P_2 = 1{,}44 \cdot 10^{-2}$ und $P_1 = 2{,}10 \cdot 10^{-2}$ mm Hg; Umrechnungsfaktor 1,28.

Man erkennt deutlich die bei diesem Drucke schon vorhandene Streuung und die daraus sich ergebende Verminderung der Intensität im zentralen Teil des Molekularstrahls. Das gleiche Ergebnis gaben Messungen, bei welchen in Analogie mit Tabelle 2 das Verhältnis $s/\Delta p$ bestimmt wurde; dabei wurde der Druck im Raume II von 10^{-4} mm Hg bis 10^{-1} mm Hg erhöht; das Verhältnis $s/\Delta p$ beginnt plötzlich und stark abzunehmen, sobald der Druck in II über 10^{-2} mm Hg steigt.

c) Kanäle verschiedener Länge, aber gleichen Durchmessers. Es wurden Löcher vom gleichen Durchmesser 0,31 mm in Messingbleche der Dicke 0,1 mm, 0,3 mm und 1,0 mm gebohrt. Die Form des Molekularstrahls ist in Fig. 5 (Methode B) und 6 (Methode A) gegeben. Die ausgezogenen Kurven sind nach dem Kosinusgesetz berechnet; die Kreuze, Kreise usw. stellen die experimentell gemessenen Ausschläge dar**; die

* Dieser würde in den Versuchen von Stern und Knauer dem Raume zwischen Ofenspalt und erstem Abbildespalt entsprechen.

** Die hier wie auch in den anderen Figuren dargestellten, nach Methode B gewonnenen Kurven zeigen, wenn man die beobachteten Ausschläge direkt in das Koordinatensystem einträgt, eine geringe Unsymmetrie bezüglich der Geraden,

Umrechnungsfaktoren sind in den zu Fig. 5 und 6 gehörigen Tabellen 3 und 4 gegeben.

Aus diesen Ergebnissen ersieht man folgendes: Ist die Kanallänge kleiner als der Kanaldurchmesser, so gilt das Kosinusgesetz. Wird die

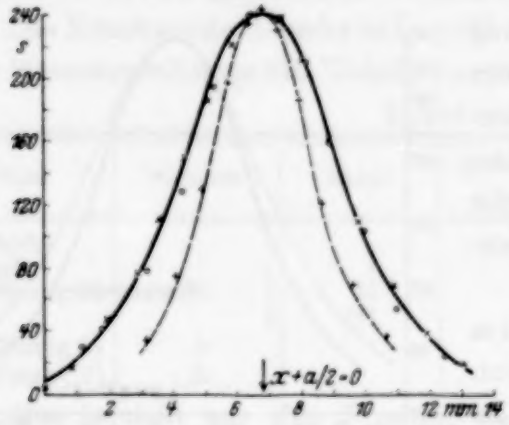


Fig. 5 (Methode B).

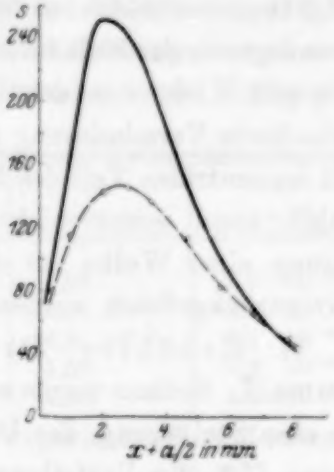


Fig. 6 (Methode A).

Tabelle 3.

Zeichen	Kanallänge mm	Kanaldurchmesser mm	Entfernung d mm	P_2 in mm Hg	P_1 in mm Hg	Umrechnungsfaktor
×	0,1	0,31	5,0	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	$4{,}2 \cdot 10^{-3}$	1
○	0,3	0,31	5,0	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$	$7{,}6 \cdot 10^{-3}$	1,25
+	1,0	0,31	5,0	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	1,37

Tabelle 4.

Zeichen	Kanallänge mm	Kanaldurchmesser mm	Entfernung d mm	P_2 in mm Hg	P_1 in mm Hg	Umrechnungsfaktor
×	0,3	0,31	4,5	$8{,}1 \cdot 10^{-4}$	$2{,}4 \cdot 10^{-1}$	1

welche Ordinate des Scheitelpunktes ist. Diese Unsymmetrie ist eine Folge der relativ großen Flügelbreite von 1 mm gegenüber dem Hebelarm desselben von 3 mm und des starken Intensitätsabfalles der Strahlung mit wachsender Entfernung von der Mittellage. Dies ist deutlich aus der schematischen Darstellung in der folgenden Figur 7 ersichtlich. Es sei do die Öffnung, F das Flügelchen, O sein Drehpunkt, a und b zwei symmetrische Lagen. Die Strahlen höherer Intensität (ausgezogener Pfeil) haben in der Lage a den größeren Hebelarm, in der Lage b jedoch den kleineren; umgekehrt die Strahlen geringerer Intensität (gestrichelter Pfeil). In der Lage a wird daher der Ausschlag etwas größer sein als in der Lage b. Diese Unsymmetrie wurde bei den meisten der gegebenen Kurven durch graphische Mittelbildung beseitigt. In einigen Kurven jedoch, z. B. in Fig. 9 und 10, wurde sie nicht beseitigt, um ein Bild ihrer Größenordnung zu geben.

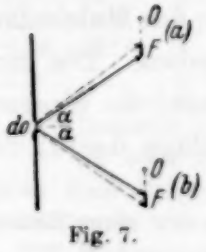


Fig. 7.

Kanallänge dem Kanaldurchmesser gleich, so gilt das Kosinusgesetz nicht mehr streng; denn wohl ergibt die Messung mit Vorderflügel in einem

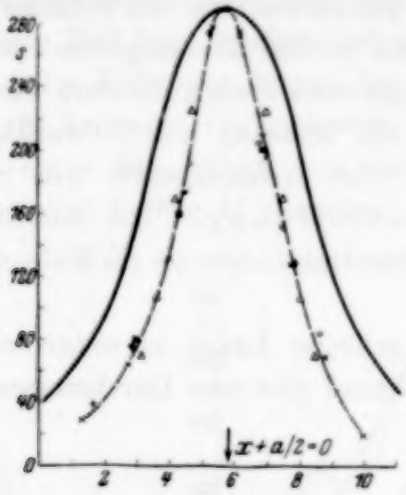


Fig. 8 (Methode B).

Zeichen	Kanallänge mm	Kanaldurchmesser mm	Entfernung d mm	P_2 in mm Hg	P_1 in mm Hg	Umrechnungsfaktor
+	2,8	0,35	5,0	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$	$1{,}63 \cdot 10^{-3}$	1
×	10,0	0,35	5,0	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	$5{,}30 \cdot 10^{-2}$	1
○*	50	0,35	5,0	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	$2{,}60 \cdot 10^{-1}$	1,04
△**	50	0,35	5,0	$2{,}6 \cdot 10^{-4}$	$2{,}60 \cdot 10^{-1}$	1,04

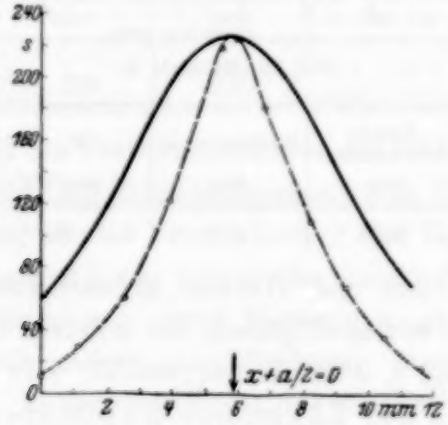


Fig. 9 (Methode B).

Zeichen	Kanallänge mm	Kanaldurchmesser mm	Entfernung d mm	P_2 in mm Hg	P_1 in mm Hg	Umrechnungsfaktor
○	100	0,35	6,8	$2{,}9 \cdot 10^{-4}$	$4{,}50 \cdot 10^{-1}$	1

* Ohne Kühlung.
** Mit Kühlung.

Bereich von etwa 45° zu beiden Seiten der Normalen zur Öffnung noch Verteilung nach dem Kosinusgesetz, die Messung mit Seitenflügel jedoch zeigt (Fig. 6), daß im peripheren Teil des Strahles die Zahl der Moleküle bedeutend kleiner ist, als es dem Kosinusgesetz entsprechen würde. Wird schließlich die Kanallänge etwa dreimal so groß wie der Kanaldurchmesser, so ergibt auch schon die Messung mit Vorderflügel im zentralen Teil starke Abweichungen vom Kosinusgesetz im Sinne einer ausgesprochenen Strahlbildung. Die Ausmessung des peripheren Teiles bestätigt dieses Resultat, indem sie die Molekülverteilung der Fig. 10 ergibt.

Um auch Kanäle größerer Länge zu untersuchen, wurden von einer Glaskapillare von annähernd gleichem Durchmesser Stücke von der Länge

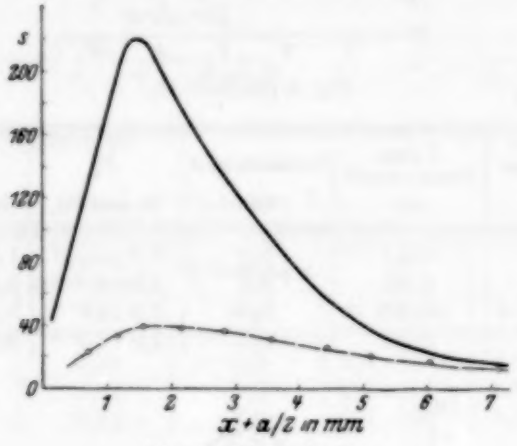


Fig. 10 (Methode A).

Zeichen	Kanallänge mm	Kanaldurchmesser mm	Entfernung d mm	P_2 in mm Hg	P_1 in mm Hg	Umrechnungsfaktor
○	100	0,35	3,0	$6{,}7 \cdot 10^{-4}$	1,00	1

2,8 mm, 10,0 mm, 50 mm und 100 mm abgeschnitten. Der Querschnitt der Glaskapillare war etwas elliptisch, der mittlere Durchmesser 0,35 mm. Das Ergebnis ist in Fig. 8, 9 und 10 dargestellt. Die Form des Strahles ist unabhängig von der Länge der Kapillaren.

Die Größe des Flügelblattes war in allen diesen Messungen 1 mm Breite und 6 mm Länge. Messungen mit einem Flügel von 0,5 mm Breite und 4 mm Länge ergaben die gleichen Resultate.

d) Verhalten verschiedener Gase. Gleiche Messungen wurden mit Wasserstoff und Argon gemacht, nachdem die ganze Apparatur mit dem betreffenden Gase mehrmals gewaschen war. Jedoch wurde bei diesen Versuchen die Kapillare aus technischen Gründen nicht ausgeheizt.

Es wurde aber so verfahren, daß nach dem sorgfältigen Waschen der Apparatur das in dem Vorratsgefäß G über P_2O_5 getrocknete Gas zuerst mehrere Stunden in starkem Strom zwischen I und II durch die Kapillare strömte; dann wurde eine Zeit lang wieder hoch evakuiert und dann erst die Messung gemacht. Im Falle von Argon lag zwischen einer ersten und zweiten Messung ein Zeitraum von mehreren Tagen, in welchem die Apparatur mit Argon unter dem Druck von etwa 10^{-3} mm Hg gefüllt stand. Die Ergebnisse sind in Fig. 11 gegeben. Die Entfernung d betrug 5,0 mm.

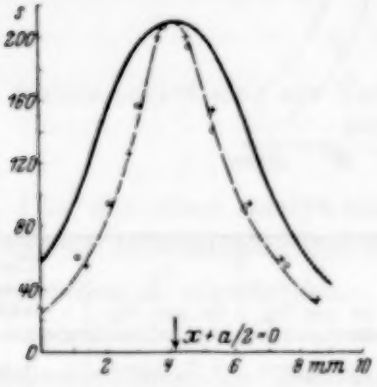


Fig. 11.

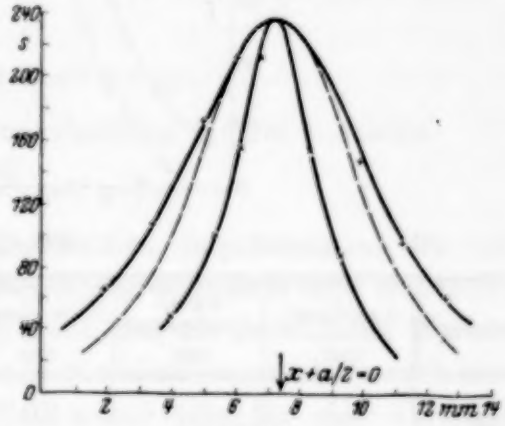


Fig. 12.

Zeichen	Gas	Kanallänge mm	Kanaldurchmesser mm	P_2 in mm Hg	P_1 in mm Hg	Umrechnungsfaktor
+	Wasserstoff	2,8	0,35	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	1,39
○	Argon			$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$	1,80

Man erkennt, daß die Verteilungskurven für beide Gase gleich sind und auch gegenüber den für Luft aufgenommenen keine Unterschiede aufweisen.

Um festzustellen, ob die Verminderung des Hg-Dampfdruckes durch Kühlung die Verteilungskurven irgendwie beeinflußt, wurden unter sonst völlig gleichen Bedingungen zwei Messungen gemacht, die eine mit Kühlung mit CO_2, die andere ohne Kühlung. Das Ergebnis ist in Fig. 8 (Zeichen Δ) gegeben. Es ist ersichtlich, daß ein Einfluß nicht vorhanden ist.

In welcher Weise eine Erhöhung des Druckes im Raume II die Richtungsverteilung der ausströmenden Moleküle beeinflußt, zeigt Fig. 12.

Kurve $\times\times$ zeigt die Strahlbildung bei $P_1 = 1{,}75 \cdot 10^{-1}$ mm Hg, $P_2 = 1{,}84 \cdot 10^{-4}$ mm Hg (Umrechnungsfaktor 1,17), Kurve $++$ den Übergang zu isotroper Verteilung bei $P_1 = 2{,}2$ mm Hg, $P_2 = 0{,}86$ mm Hg (Umrechnungsfaktor 0,91). Die punktierte Kurve würde der Kosinusstrahlung entsprechen.

e) Kanäle verschiedenen Durchmessers. Schließlich wurde geprüft, ob Kanäle mit verschiedenem Durchmesser — 0,19 mm und 0,7 mm — die gleiche Strahlbildung zeigen. Die Ergebnisse sind in Fig. 13* gegeben.

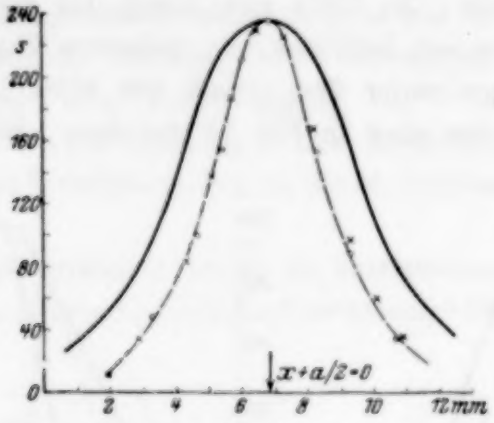


Fig. 13.

Zeichen	Kanallänge mm	Kanaldurchmesser mm	Entfernung d mm	P_2 in mm Hg	P_1 in mm Hg	Umrechnungsfaktor
○	7	0,19	5,0	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}7 \cdot 10^{-1}$	1,26
×	3,0	0,7	5,0	$2{,}8 \cdot 10^{-4}$	$3{,}3 \cdot 10^{-3}$	1,18

Es wurde auch eine Messung mit einer ausgeheizten Kapillare gemacht. Dieselbe hatte etwa 7 mm Länge und 0,19 mm Durchmesser und wurde an ein weiteres Glasrohr angeschmolzen. Sie wurde mit einem Heizdraht umwickelt und unter ständigem Pumpen mit schwach rot glühendem Draht eine Stunde lang ausgeheizt. Dann wurde die Kurve aufgenommen. Es ergab sich kein nennenswerter Unterschied gegenüber den anderen Kurven, d. h. auch in diesem Falle war die Strahlbildung vorhanden.

Diskussion der Resultate.

Die experimentell ermittelten Kurven stellen den Impuls, den das Flügelchen erfährt, als Funktion des Normalabstandes desselben von der verlängerten Kanalachse bzw. des demselben entsprechenden Winkels dar. Um die Verteilung der Moleküle als Funktion dieses Winkels zu berechnen, sind die auf Grund experimenteller Daten graphisch dargestellten Impulsfunktionen analytisch darzustellen. Die Rechnung ergibt, daß sich

* Das Maximum der ○-Kurve ist um 0,5 mm in die Breite gezogen, da das Maximum der ×-Kurve infolge des um diesen Betrag größeren Kanaldurchmessers um den gleichen Betrag breiter sein muß.

diese Funktionen mit großer Annäherung durch den Ausdruck darstellen lassen

$$J = k\left|\sin\varphi - \frac{5}{3}\sin^3\varphi + \frac{10}{5}\sin^5\varphi - \frac{10}{7}\sin^7\varphi + \frac{5}{9}\sin^9\varphi - \frac{1}{11}\sin^{11}\varphi\right|_{\varphi_1}^{\varphi_2},$$

wobei*

$$\sin\varphi_1 = \frac{x}{\sqrt{d^2 + x^2}}, \qquad \sin\varphi_2 = \frac{a + x}{\sqrt{d^2 + (a + x)^2}}.$$

Durch Differentiation des obigen Ausdruckes erhält man als Elementarimpuls in der Richtung φ

$$i_\varphi = k \cdot \cos^{11}\varphi \, d\varphi,$$

und daraus ergibt sich als Verteilungsfunktion für die Moleküle

$$n_\varphi = k_1 \cdot \cos^9\varphi \, d\varphi.$$

Die der oben analytisch dargestellten Impulsfunktion für einige Werte des Normalabstandes x entsprechenden Punkte sind in Fig. 8 mit dem Zeichen ✱ eingetragen. Man sieht, daß die berechneten Werte mit der experimentellen Kurve annähernd übereinstimmen. Eine noch bessere Übereinstimmung im zentralen Teil erhält man für eine Verteilungsfunktion $n_\varphi = k_1 \cdot \cos^{11}\varphi \, d\varphi$, doch fallen dann die unteren Punkte aus der experimentellen Kurve heraus. Die wirkliche Verteilungsfunktion liegt also zwischen diesen beiden.

Es ist besonders im Hinblick auf Kanalstrahlenuntersuchungen interessant, das Verhältnis der Molekülzahlen, die im Winkelbereich $d\omega$ in der Richtung der Kanalachse fliegen, zur Gesamtzahl der aus dem Kanal austretenden Moleküle zu berechnen und das Resultat mit dem auf gleiche Weise für den Fall der Gültigkeit des Kosinusgesetzes oder aber ganz isotroper Verteilung berechneten zu vergleichen.

Bezeichnet man die im Winkelbereich $d\omega$ in der Richtung φ fliegende Molekülzahl mit dN, so ist im Falle isotroper Verteilung $dN = k \cdot d\omega$, wo k eine Konstante ist; im Falle der Gültigkeit des Kosinusgesetzes ist $dN = k \cdot \cos\varphi \cdot d\omega$, und im Falle der obigen Strahlbildung ist $dN = k \cdot \cos^9\varphi \cdot d\omega$. Für das Verhältnis $\frac{dN}{N}$ erhält man bzw.

$$\frac{d\omega}{\int d\omega} \qquad \frac{\cos\varphi \, d\omega}{\int \cos\varphi \, d\omega} \qquad \frac{\cos^9\varphi \, d\omega}{\int \cos^9\varphi \, d\omega}.$$

* Siehe H. Mayer, l. c. S. 239.

Setzt man für $d\omega = \sin\varphi \, . \, d\varphi \, . \, d\varepsilon$, so erhält man für $\varphi = 0$, d. h. für den Winkelbereich $d\omega$ in der Richtung der Kanalachse, bzw.

$$\frac{d\omega}{2\pi}, \qquad \frac{d\omega}{\pi}, \qquad 5 \cdot \frac{d\omega}{\pi}.$$

Es ist also, wenn die Moleküle aus einem Kanal in das Hochvakuum austreten, die Molekülдichte in der Richtung der Kanalachse 10- bis 12mal größer als im Falle isotroper Verteilung.

Dieses auf Grund der experimentell ermittelten Impulsfunktionen gewonnene Resultat steht nun in bestem Einklang mit einem auf ganz anderem Wege gefundenen. In Fig. 12 (siehe oben) waren die experimentell beobachteten Impulsfunktionen für einen Kanal von der Länge von etwa 7 mm* gegeben, wobei bei einer Messung der Druck im Raume II tief, bei einer zweiten dagegen höher war. Im ersten Falle wurde ausgesprochene Strahlbildung beobachtet, im zweiten Falle dagegen ergab sich fast isotrope Verteilung. Da die Versuchsbedingungen in beiden Fällen sonst ganz unverändert waren, kann angenommen werden, daß bei gleicher Druckdifferenz zwischen I und II in beiden Fällen die gleiche Molekülzahl durch die Kapillare strömte. Der maximale Ausschlag des Flügelchens gibt ein Maß für die in der Richtung der Kanalachse fliegenden Molekülzahlen. Aus den zu Fig. 12 gehörigen Daten entnimmt man (bei Berücksichtigung der Umrechnungsfaktoren), daß gleichem Ausschlag des Flügelchens im ersten Falle eine Druckdifferenz von 0,175 mm Hg, im zweiten Falle dagegen von 1,73 mm Hg entspricht, d. h. eine zehnmal größere Druckdifferenz. Daraus folgt unmittelbar, daß bei gleicher Druckdifferenz, d. h. bei gleicher durch den Kanal strömender Gesamtmolekülzahl, im zweiten Falle (isotrope Verteilung der ausströmenden Moleküle) in der Richtung der Kanalachse zehnmal weniger Moleküle fliegen als im ersten Falle (Strahlbildung). Berücksichtigt man, daß die isotrope Verteilung im zweiten Falle noch nicht vollkommen war, so erhält man ebenso wie auf Grund der Impulsfunktionen das Resultat, daß bei der erwähnten Strahlbildung in der Richtung der Kanalachse 10- bis 12mal mehr Moleküle fliegen als bei isotroper Verteilung.

Es soll hier nur kurz erwähnt werden, daß die mitgeteilten Ergebnisse auch eine Bestätigung des Knudsenschen Strömungsgesetzes**

* Die Länge dieser Kapillare kann nicht genau angegeben werden, da sie an ein breiteres Glasrohr angeschmolzen und daher in einer Länge von 2 bis 3 mm kegelförmig erweitert war. Die Länge bis zu dieser kegelförmigen Erweiterung betrug 7 mm.

** M. Knudsen, Ann. d. Phys. 28, 75, 1909.

durch Kapillarröhren enthalten. Aus den mitgeteilten Daten ersieht man ohne weiteres die Proportionalität des Strömungswiderstandes der Kanäle mit der Länge l und die umgekehrte Proportionalität mit der dritten Potenz des Radius r*. Kleine Abweichungen rühren daher, daß für genaue Ergebnisse in dieser Richtung eine genauere Kalibrierung der Kanäle notwendig gewesen wäre.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Tübingen durchgeführt. Herrn Prof. W. Gerlach sage ich für die Anregung zu diesen Untersuchungen und für die gewährte Gastfreundschaft meinen herzlichsten Dank. Dem International Education Board danke ich, daß er mir den Aufenthalt in Tübingen ermöglichte.

Tübingen, Physikal. Institut der Universität, im Dezember 1928.

* Eine Bestätigung des Strömungsgesetzes für Öffnungen in dünner Wand wurde a. a. O. mitgeteilt (siehe H. Mayer, l. c.).

Ein invarianter Variationssatz für die Bewegung mehrerer elektrischer Massenteilchen.

Von **A. D. Fokker** in Haarlem.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Oktober 1929.)

Es wird ein Variationssatz für die Punktmechanik mehrerer elektrischer Massenteilchen aufgestellt, der invariant ist gegenüber Lorentztransformationen und in den, mittels Anwendung von retardierten und avancierten Potentialen, die Bewegungen der Partikeln völlig symmetrisch eingehen. Die Gestalt der Erhaltungssätze für Energie und Impuls wird ermittelt und die Konsequenz für die Definition dieser Größen diskutiert.

Die Quantenmechanik hat korrespondenzmäßig ihren Ausgangspunkt genommen in der klassischen Theorie für die Dynamik eines einzelnen Teilchens und im Anschluß an die kanonischen Hamiltonschen Gleichungen ihre Sätze und Methoden für die Einkörperprobleme formuliert. Wo sie die Wechselwirkung zwischen mehreren Teilchen in Betracht zog, hat sie aber noch keine Gestalt gefunden, die der Invarianzforderung gegenüber Lorentztransformationen hat genügen können. Hier fehlt eben die Vorarbeit auf dem Boden der klassischen Theorie.

Es dürfte daher nützlich sein, einen Versuch anzustellen und weiter zu entwickeln*, um eine Grundlage für eine solche Theorie zu gewinnen in der Form eines Hamiltonschen Variationssatzes, der sich ausschließlich mit den Bewegungen und Wirkungen der Teilchen aufeinander befaßt und eine Betrachtung eines Feldes völlig entbehren kann**.

Wenn man die gewöhnliche Fassung des Variationssatzes für ein Massenteilchen

$$\delta \int (T - U)\, dt = 0,$$

wo die kinetische und potentielle Energie T und U eingehen, relativistisch gestalten will, so muß man bekanntlich an Stelle von $T\,dt$ schreiben:

$$-mc^2 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2} dt = -mc\,ds,$$

wo m die Masse, v die Geschwindigkeit des Teilchens und c die Lichtgeschwindigkeit darstellen.

---

* Vgl. Physica **9**, 33, 1929.

** Von der Betrachtung des Feldes sind kürzlich W. Heisenberg und W. Pauli ausgegangen. ZS. f. Phys. **56**, 1, 1929.

Um den Ausdruck $U\,dt$ zu einem invarianten Skalar zu erweitern bedenke man, daß die potentielle Energie nur die Zeitkomponente eines kovarianten Vierervektors ist, dessen Raumkomponenten durch die negativen Komponenten $-A_x$, $-A_y$, $-A_z$ eines Impulses dargestellt werden, den man, nach Analogie mit der Energiekomponente, einen „potentiellen" Impuls nennen darf. Eine solche Ergänzung des Vierervektors ermöglicht uns statt $-U\,dt$ den Skalar zu schreiben:

$$-U\,dt + A_x d_x + A_y d_y + A_z d_z.$$

Handelt es sich um die Bewegung eines elektrischen Teilchens, so wird der kovariante potentielle Energie-Impulsvektor gegeben durch das Produkt seiner Ladung und der Feldpotentiale, wobei das Vektorpotential durch $-c$ zu dividieren ist.

Die Potentiale im Aufpunkt X, mit Zeit–Raumkoordinaten

$$x^0,\ x^1,\ x^2,\ x^3\ (=)\ t,\ x,\ y,\ z,$$

mögen herrühren von einer Ladung e, deren Bewegung gegeben sei, indem ihre Zeit- und Raumkoordinaten w^i $(i = 0, 1, 2, 3)$ als Funktionen eines Parameters u dargestellt sind. Um die Potentiale zu finden, müssen wir nach Liénard und Wiechert denjenigen „effektiven" Raum–Zeitpunkt W der erzeugenden Ladung aufsuchen, von dem mit Lichtgeschwindigkeit der Aufpunkt erreicht werden kann. Es soll also

$$c^2 (x^0 - w^0)^2 - (x^1 - w^1)^2 - (x^2 - w^2)^2 - (x^3 - w^3)^2 = R^2 = 0$$

sein, oder

$$x^0 - w^0 = \frac{r}{c}, \qquad r = \sqrt{(x^1 - w^1)^2 + (x^2 - w^2)^2 + (x^3 - w^3)^2}.$$

Wenn in diesem Raum–Zeitpunkt die nach x^i gerichtete radiale Geschwindigkeitskomponente der erzeugenden Ladung v_r ist, so sind die Potentiale φ und a_x, a_y, a_z:

$$\varphi = \frac{e}{4\pi} \frac{1}{r\left(1 - \frac{v_r}{c}\right)}, \qquad a_x = \frac{e}{4\pi c} \frac{\frac{dw_1}{dw^0}}{r\left(1 - \frac{v_r}{c}\right)} \text{ usw.}$$

Um hieraus kovariante Vektoren zu bilden, schreiben wir

$$\varphi = \frac{e}{4\pi c} \frac{c^2\, dw^0}{c^2 (x^0 - w^0)\, dw^0 - (x^1 - w^1)\, dw^1 \ldots} = \frac{e}{4\pi c} \frac{dw_0}{(R \,.\, dw)},$$

und entsprechend

$$-\frac{a_x}{c} = \frac{e}{4\pi c} \cdot \frac{-dw^1}{c^2 (x^0 - w^0)\, dw^0 - (x^1 w^1)\, dw^1 \ldots} = \frac{e}{4\pi c} \frac{dw_1}{(R \,.\, dw)} \text{ usw.}$$

Mit $(R.dw)$ sei das skalare Produkt des Kontaktstrahles

$$R^i = x^i - w^i, \quad (i = 0, 1, 2, 3)$$

und des vierdimensionalen Bewegungselements dw^i bezeichnet.

Wir haben hier die von e aus W in X erzeugten retardierten Potentiale.

Es seien jetzt die Bewegungen von Ladungen e_2, e_3, ... gegeben durch ihre Zeit- und Raumkoordinaten $y^i(u)$, $z^i(v)$, ... als Funktionen der Parameter u, v, ...

Wenn man die Bewegung x^i des Massenteilchens m_1, mit der Ladung e_1, unter deren Einfluß bestimmen will, so hat man nach dem Gesagten den Variationssatz aufzustellen:

$$0 = \delta\left[\int - m_1 c\, ds_1 - \frac{e_1 e_2}{4\pi c}\int \frac{(dx.dy)}{(R.dy)} - \frac{e_1 e_3}{4\pi c}\int \frac{(dx.dz)}{(S.dz)} - \cdots\right],$$

wo ds_1 den Betrag des Bogenelements dx^i darstellt, und R^i, S^i, ... die Kontaktstrahlen sind, die das Element dx^i mit den entsprechenden effektiven Elementen dy^i, dz^i, ... verbinden und die Größe Null haben (Fig. 1).

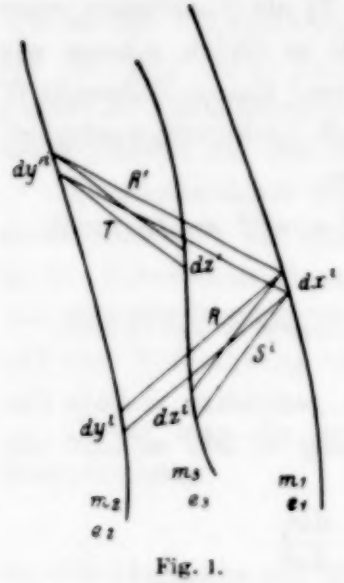


Fig. 1.

Wir wollen daran festhalten, daß wir einer bestimmten Elemententeilung dx^i der Bewegung der Ladung e_1 immer eine solche infinitesimale Teilung der Bewegungen der anderen Ladungen entsprechen lassen, daß fortwährend

$$R^2 = 0, \quad S^2 = 0 \text{ usw.}$$

Eine Folge davon ist, daß bei dieser Korrelation immer gilt:

$$(R.dy) = (R.dx), \quad (S.dz) = (S.dx) \text{ usw.}$$

Wenn die Bewegungen der Ladungen e_1, e_3, ... gegeben wären, und man die Bewegung der Ladung e_2 mit der Masse m_2 bestimmen sollte, so würde man den Elementen dy'^i dieser Bewegung (mit der Bogenlänge ds_2) Elemente dx^i, dz'^i, ... der anderen Ladungsbewegungen mittels Kontaktstrahlen R', T, ... entsprechen lassen und den Satz aufstellen:

$$0 = \delta\left[\int - m_2 c\, ds_2 - \frac{e_1 e_2}{4\pi c}\int \frac{(dy'.dx)}{(R'.dx)} - \frac{e_2 e_3}{4\pi c}\int \frac{(dy'.dz')}{(T.dz')} - \cdots\right].$$

Ähnliches hätte man für die Bewegung der dritten Ladung zu machen, und ebenso für die weiteren Ladungen.

Man wird wünschen, statt für jede Partikel einen eigenen Variationssatz zu haben, durch ein einziges Prinzip die Wechselwirkungen des ganzen Systems zu fassen. Dem aber widerstrebt der Umstand, daß das Wirkungsintegral

$$-\frac{e_1 e_2}{4\pi c}\int \frac{(dx\,.\,dy)}{(R\,.\,dy)}$$

zwar der Beeinflussung der Bewegung von e_1 durch die retardierte Wirkung von e_2 Rechnung trägt, aber nicht mit dem entsprechenden Integral übereinstimmt, das die reziproke Beeinflussung der Bewegung von e_2 durch die retardierte Wirkung von e_1 wiedergibt. Doch kann man bemerken, daß wegen $(R\,.\,dy) = (R\,.\,dx)$ das aufgeschriebene Integral in der Form

$$-\frac{e_2 e_1}{4\pi c}\int \frac{(dy\,.\,dx)}{(R\,.\,dx)}$$

genau die Wirkung auf e_2 mittels den von e_1 erzeugten avancierten Potentialen wiedergeben würde.

Man darf wohl — wie heute nicht zum ersten Male betont wird — die Gewohnheit, nur mit retardierten Wirkungen zu rechnen, als eine Willkür bezeichnen. Mit Rücksicht auf eine zu erzielende völlige Reziprozität der Wechselwirkung wäre es angemessen, die von e_2 auf e_1 ausgeübte Wirkung zur Hälfte als retardiert, zur anderen Hälfte als avanciert anzusetzen. Das würde zur Folge haben, daß in dem Variationssatz für die Bewegung des ersten Teilchens die Wirkung des zweiten Teilchens durch genau die nämlichen Integrale repräsentiert wird, wie die Wirkung des ersten Teilchens im Bewegungsgesetz für das zweite. Das würde weiter ermöglichen, einen einzigen Variationssatz für die sämtlichen Bewegungen aufzustellen, und zwar:

$$0 = \delta\left[\sum\int -m_i c\,ds_i - \sum\frac{e_i e_j}{8\pi c}\left\{\int\frac{(dx\,.\,dy)}{(R\,.\,dy)} + \int\frac{(dy'\,.\,dx)}{(R'\,.\,dx)}\right\}\right],$$

wo die erste Summe über die den einzelnen Teilchen entsprechenden Weltlinien, die zweite Summe über die den Teilchenpaaren entsprechenden Wechselwirkungsintegrale zu erstrecken ist.

Dieser Satz ist in bezug auf Lorentztransformationen völlig invariant. Von einer Bezugnahme auf irgendein Feld ist gar keine Rede. Die Symmetrie und Reziprozität in den Wechselwirkungen der Bewegungen sind vollkommen. Man muß sagen, daß er sich mehr bezieht auf das System der Bewegungen als auf das System der Partikeln.

Der Begriff eines Systems der Partikeln würde eine gewisse Zuordnung ihrer Bewegungselemente erfordern. Diese Zuordnung könnte

man zwar eindeutig, aber nicht invariant, oder invariant, aber nicht eindeutig definieren; es ist jedoch unmöglich, zu gleicher Zeit das Partikelsystem invariant und eindeutig zu definieren. Es ist also unvermeidlich, die Erscheinung als System von Bewegungen zu fassen und nicht als bewegendes System von Partikeln.

Wir wollen jetzt eine Variation der Bewegung der Ladung e_1 vornehmen, indem wir jeden Raum–Zeitpunkt x^i dieser Bewegung um eine infinitesimale Raum–Zeitstrecke δx^i verschieben, und dabei die Variation des Wechselwirkungsintegrals

$$-\frac{e_1 e_2}{8\pi c}\,\delta\int\frac{(dx\,.\,dy)}{(R\,.\,dy)}$$

berechnen, das der retardierten Wirkung von e_2 auf e_1 entspricht. Bei der Variation muß die etablierte Korrespondenz zwischen den Elementen dx^i und dy^i erhalten bleiben: Der Kontaktstrahl R^i zwischen ihnen soll ein Lichtsignal darstellen ($R = 0$), und dazu soll die Variation δx^i von einer Verschiebung

$$\delta y^i = \frac{dy^i}{(R\,.\,dy)}\,(R\,.\,\delta x)$$

der Bewegung der Ladung e_2 in sich selbst begleitet sein. An dieser Bewegung wird dadurch nichts geändert, nur wird die im variierten Wirkungsintegral notwendige Korrespondenz zwischen den Bewegungselementen der Teilchen durch $(R\,.\,\delta y) = (R\,.\,\delta x)$ und daher $\delta R^2 = 0$ sichergestellt. Auch bleibt für die korrespondierenden Elemente $(R\,.\,dy) = (R\,.\,dx)$ bestehen, so daß wir für die Variation des Nenners die Variation von $(R\,.\,dx)$ nehmen können.

Wir dürfen jetzt schreiben:

$$\delta\,\frac{(dx\,.\,dy)}{(R\,.\,dy)} = \frac{(\delta\,dx\,.\,dy)+(dx\,.\,\delta\,dy)}{(R\,.\,dy)} - \frac{(dx\,.\,dy)\,\delta\,(R\,.\,dx)}{(R\,.\,dy)\,(R\,.\,dx)}\,.$$

Man kann diesen Ausdruck partiell integrieren, und festsetzen, daß die Variation an den Integralgrenzen verschwinden soll. Dabei bekommt man im Integranden, mit Berücksichtigung des Wertes von δy^i:

$$\sum_{i,\,m}\delta x^i\Big[-d\Big\{\frac{dy_i}{(R\,.\,dy)}-R_i\,\frac{(dx\,.\,dy)}{(R\,.\,dx)\,(R\,.\,dy)}\Big\}-$$
$$-R_i\,\frac{dy^m}{(R\,.\,dy)}\,d\,\frac{dx_m}{(R\,.\,dx)}-dx_i\,\frac{(dx\,.\,dy)}{(R\,.\,dx)\,(R\,.\,dy)}+R_i\,\frac{(dx\,.\,dy)^2}{(R\,.\,dx)\,(R\,.\,dy)^2}\Big].$$

Der Ausdruck in der Klammer gibt den Zuwachs der kinetischen Energie und Bewegungsgröße (für $i = 0$ bzw. $i = 1, 2, 3$), sagen wir kurz, die

auf das erste Teilchen ausgeübte Kraft. Man sieht, daß, abgesehen von den bei den üblichen Ableitungen vernachlässigten Abhängigkeiten von den Geschwindigkeiten, die Kraft zum Teil von der Beschleunigung der wirkenden Ladung abhängt und zum Teil diese nicht enthält. Das entspricht der elektrostatischen Wirkung (der letzte Term) und der sogenannten Strahlungswirkung (Akkoladenterm mit dem nächstfolgenden).

In unserem Ansatz haben wir auch die avancierte Wirkung von e_2 in dem Integral

$$-\frac{e_1 e_2}{8\pi c}\int\frac{(dx\,.\,dy')}{(R'\,.\,dx)} = -\frac{e_1 e_2}{8\pi c}\int\frac{(dx\,.\,dy')}{(R'\,.\,dy')}\,.$$

Behandelt man hier die Variation in derselben Weise und beachtet, daß hier $\delta R'^i = \delta y'^i - \delta x^i$, so läßt sich bald als Forderung für das Verschwinden der Variation des totalen Integrals schreiben:

$$0 = d\left(m_1 c\frac{dx_i}{ds_1}\right) + \frac{e_1 e_2}{8\pi c}\left[d\left\{\frac{dy_i}{(R\,.\,dy)} - R_i\frac{(dx\,.\,dy)}{(R\,.\,dx)\,(R\,.\,dy)}\right\} + \right.$$

$$+ d\left\{\frac{dy'_i}{(R'\,.\,dy')} - R'_i\frac{(dx\,.\,dy')}{(R'\,.\,dx)\,(R'\,.\,dy')}\right\} +$$

$$+ R_i\sum\frac{dy^m}{(R\,.\,dy)}d\frac{dx_m}{(R\,.\,dx)} + dx_i\frac{(dx\,.\,dy)}{(R\,.\,dx)(R\,.\,dy)} - R_i\frac{(dx\,.\,dy)^2}{(R\,.\,dx)(R\,.\,dy)^2} +$$

$$\left. + R'_i\sum\frac{dy'^m}{(R'\,.\,dy')}d\frac{dx_m}{(R'\,.\,dx)} - dx_i\frac{(dx\,.\,dy')}{(R'\,.\,dx)\,(R'\,.\,dy')} + R'_i\frac{(dx\,.\,dy')^2}{(R'\,.\,dx)(R'\,.\,dy')^2}\right].$$

Im großen Klammerausdruck, der, mit Minuszeichen auf die linke Seite gebracht, den kovarianten Vektor des von e_2 auf e_1 übertragenen Zuwachses von kinetischer Energie und Impuls bedeutet (für $i = 0$ bzw. $i = 1, 2, 3$), finden sich einige totale Differentiale.

Diese könnte man interpretieren als die durch die Anwesenheit und Bewegung von e_2 bedingte potentielle Energie und Impuls für die Ladung e_1.

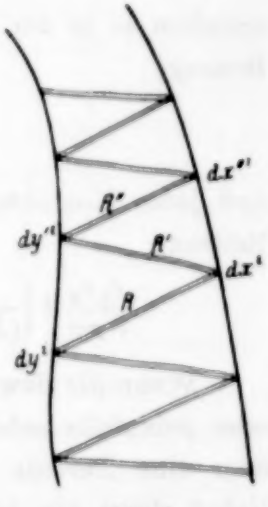


Fig. 2.

Für die Bewegung der zweiten Partikel unter der Einwirkung der Ladung e_1 gilt eine gleichartig gebaute Gleichung, in welche zwei Elemente der Bewegung von e_1 eingehen. Schreiben wir diese Gleichung für das Element dy'^i auf (Fig. 2), das durch die Korrelation $R' = 0$

mit dem vorher betrachteten Element dx^i verbunden ist, und durch die Korrelation $R'' = 0$ mit einem zweiten Element dx'', so haben wir

$$0 = d\left(m_2 c \frac{dy_i'}{ds_2}\right) + \frac{e_1 e_2}{8\pi c}\Big[d\left\{\frac{dx_i}{(R'.dx)} - R_i' \frac{(dy'.dx)}{(R'.dx)(R'.dy')}\right\} +$$

$$+ d\left\{\frac{dx_i''}{(R''.dx'')} - R_i'' \frac{(dy'.dx'')}{(R''.dx'')(R''.dy')}\right\} +$$

$$+ R_i' \sum \frac{dx^m}{(R'.dx)} d\frac{dy_m'}{(R'.dy')} + dy_i' \frac{(dy'.dx)}{(R'.dy')(R'.dx)} - R_i' \frac{(dx.dy')^2}{(R'.dy')(R'.dx)^2} +$$

$$+ R_i'' \sum \frac{dx_m''}{(R''.dx'')} d\frac{dy_m'}{(R''.dy')} - dy_i' \frac{(dy'.dx'')}{(R''.dy')(R''.dx'')} + R_i'' \frac{(dy'.dx'')^2}{(R''.dy')(R''.dx'')^2}\Big].$$

Es ist wichtig jetzt zu bemerken, daß die dritte Zeile in diesem Ausdruck und die letzte Zeile des vorigen, zusammen ein totales Differential darstellen. Sie beziehen sich beide auf die reziproke Wirkung, die entlang dem Kontaktradius R'^i zwischen den Bewegungselementen dx^i und dy'^i stattfindet. Sie ergeben zusammen:

$$\frac{e_1 e_2}{8\pi c} d\left\{R_i' \frac{(dx.dy')}{(R'.dx)(R'.dy')}\right\}.$$

Dies zeigt uns den Weg zu der Form, in welcher die Erhaltungssätze für Energie und Impuls ($i = 0, 1, 2, 3$) hier auftreten. Wir betrachten zur Vereinfachung die Wechselwirkung von nur zwei Teilchen.

Wir müssen eine fortwährend hin und her laufende Zickzack-Kette von Kontaktradien (Fig. 2) zeichnen und für alle Bewegungselemente, die von zwei benachbarten derartigen Ketten koordiniert sind, die Gleichungen aufschreiben und alles zusammenzählen.

In dieser Summe liefert jeder Umkehrpunkt der Zickzack-Kette, je nachdem er in der Bewegung der e_1 oder der e_2 liegt, einen (kinetischen) Beitrag

$$d\left(m_1 c \frac{dx_i}{ds_1}\right) \quad \text{bzw.} \quad d\left(m_2 c \frac{dy_i}{ds_2}\right)$$

und jeder Kontaktstrahl R'^i zwischen dx^i und dy'^i einen (potentiellen) Beitrag

$$\frac{e_1 e_2}{8\pi c} d\left\{\frac{dx_i}{(R'.dx)} + \frac{dy_i'}{(R'.dy')} - R_i' \frac{(dx.dy')}{(R'.dx)(R'.dy')}\right\}.$$

Wenn die Bewegung periodisch ist, so wird die Kette auch periodisch oder jedenfalls nahezu periodisch sein, und man wird die genannte Summe über eine Periode erstrecken, wobei sie in sich geschlossen wird. Sie liefert dann ein totales Differential und es existiert da eine Größe, die

sich nicht ändert, wenn die Zickzack-Kette entlang den Bewegungen verschoben wird. Wenn man diese konstante Größe durch die Anzahl der Paare von Kontaktradien dividiert, die man in der abgeschlossenen Periode zählt, so bekommt man für $i = 0$ die Energie und für $i = 1, 2, 3$ die negativ genommene Bewegungsgröße.

Es entspricht ganz der oben gemachten Bemerkung, daß Energie und Bewegungsgröße hier nicht definiert werden können für das System der Partikeln, sondern nur für das System der beiden vollständigen Bewegungen.

Dazu tritt noch der Umstand, daß, wenn die Bewegungen keine Periodizität aufweisen, man die genannte Summe sich nicht in sich zu einem totalen Differential zusammenschließen lassen kann. An den Grenzen der Zickzack-Kette fehlen immer noch Stückchen. Vernachlässigt man diese und dividiert wieder durch die Anzahl der Radienpaare in der Kette, so wird man zwar mit immer größerer Genauigkeit Energie und Impuls definieren können, je länger die Kette ist, d. h. über einen je längeren Zeitraum man die Bewegungen verfolgt, aber prinzipiell bleibt bestehen, daß die Energie in einem bestimmten Moment nicht definierbar ist

Dies ist die Kehrseite davon, daß das Feld in dem formulierten punktmechanischen Variationssatz ausgeschaltet ist. Allerdings widerspricht ein solches Verhalten von Energie und Impuls nicht den quantenmechanischen Auffassungen.

Natuurkundig Laboratorium
van Teyler's Stichting.

Lichtelektrische Untersuchungen an festen Dielektriken *.

Von **P. Tartakowsky** in Leningrad.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 3. September 1929.)

Es wurden Versuche beschrieben, in denen eine durch Elektronenbeschießung auf der Oberfläche von Dielektriken gebildete Ladung mit Licht entfernt wurde. Die langwellige Grenze dieses Effektes wurde für Na Cl, Glimmer und S ermittelt.

§ 1. Die Ablösearbeit eines Elektrons beim lichtelektrischen Effekt an Dielektriken besteht aus drei Teilen:

$$P = P_1 + P_2 + P_3,$$

wo P_1 die Ionisierungsarbeit des Atoms oder Ions im Dielektrikum bedeutet; P_2 ist die zur Überführung des Elektrons an die Oberfläche des Dielektrikums und P_3 die zur Entfernung von der Oberfläche nötige Arbeit. Bei den Untersuchungen des lichtelektrischen Effektes an Dielektriken, sei es nach der Methode des Millikanschen Kondensators, sei es nach irgendeiner anderen Methode, beobachtet man die langwellige Grenze des Effektes und dadurch, nach der Einsteinschen Gleichung, die ganze Arbeit P. Es ist aber wichtig, diese Arbeit experimentell in ihre Bestandteile zu zerlegen und die Teilarbeiten gesondert zu beobachten. Die experimentelle Bestimmung, wenigstens der Arbeit P_3, scheint möglich zu sein, indem man der Oberflächenschicht in irgendwelcher Weise Elektronen zuleitet. Wir setzen dabei voraus, daß diese Elektronen sich ungefähr unter denselben Bedingungen befinden wie die beim lichtelektrischen Effekt aus dem Innern zur Oberfläche gekommenen. In der vorliegenden Untersuchung fand die „Beladung" der Oberfläche eines dielektrischen Kristalls durch Bombardierung mit langsamen Elektronen statt.

§ 2. Die Schaltungsschemata bei der Bombardierung der Kristalloberfläche und bei der Beobachtung der lichtelektrischen Wirkung sind in Fig. 1a und 1b dargestellt. Die innere Oberfläche eines Vakuummantelgefäßes war versilbert. Die Glühkathode A wurde mit Hilfe einer Akkumulatorenbatterie negativ geladen, während die versilberte Oberfläche der Zelle und ein den Kristall K umhüllendes Netz B geerdet wurden (das Netz durch das Galvanometer G). Die hintere Kristalloberfläche wurde mit einem Quadrantelektrometer verbunden. Bei der Beob-

* Die Ergebnisse dieser Arbeit sind zum Teil im Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges., phys. Teil, **59**, 125, 1927, veröffentlicht.

achtung der lichtelektrischen Wirkung wurde das Netz B positiv geladen und die versilberte Oberfläche auf ein noch höheres positives Potential gebracht. Durch eine derartige Anordnung wurde verhindert, daß durch falsches Licht aus dem Netz B abgelöste Elektronen auf die Kristalloberfläche auftreffen konnten.

Bei den lichtelektrischen Messungen benutzte ich zwei Verfahren: Entweder wurde der Kristall etwas leitend gemacht. Zu diesem Zwecke (erster Apparat) diente ein kleiner elektrischer Ofen, der sich im Innern

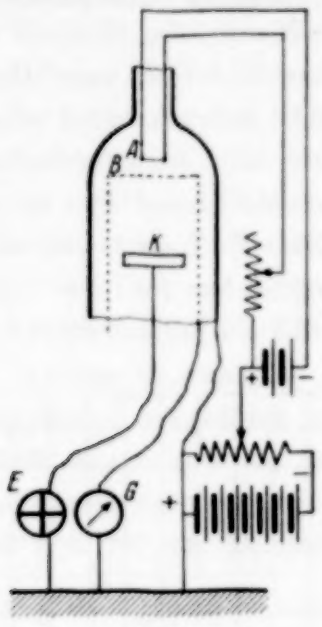


Fig. 1 a.

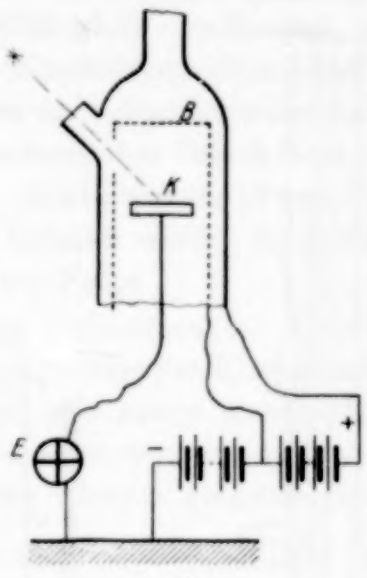


Fig. 1 b.

der Röhre befand, auf welcher der Kristall lag. Die Röhre und die Elektrometerzuleitungen waren durch Bernstein isoliert und von außen mit einem Metallzylinder umhüllt, welcher geerdet war und zum Abschirmen falschen Lichtes von der platinierten Röhrenoberfläche diente. Oder aber ich verbesserte die Isolierfähigkeit des Kristalls, indem ich ihn mit flüssiger Luft abkühlte (Apparat 2). Bei dieser Anordnung, mit welcher die Hauptversuche ausgeführt wurden, hatten wir es mit einem sozusagen „idealen“ Isolator zu tun und maßen also einen „Kapazitätstrom“ in einem Kondensator. Bei Versuchen mit Elektronenbeladung der Kristalloberfläche hat sich diese Methode gut bewährt.

Der Apparat ist in Fig. 2 dargestellt. Der Kristall K wurde am platinierten flachen Ende der Röhre D angeklebt. Die Röhre D wurde mit flüssiger Luft gefüllt. Bei einer so niedrigen Temperatur hatte man mit der Isolation der Elektrometerzuleitungen nicht viel zu tun: die Zuleitung

geschah durch einen Draht, der einfach durch die flüssige Luft ging und nur außen durch ein Stück Bernstein isoliert war. Das Ende der Röhre D war noch mit einem geerdeten Zylinder C umgeben.

Die zur Bombardierung benutzten Elektronen hatten Geschwindigkeiten von 5 bis 100 Volt. Der Elektronenstrom durch B variierte von 10^{-8} bis 10^{-5} Amp. Der Apparat war mit einem Aggregat von Diffusionspumpen sehr gut ausgepumpt.

Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe von Heraeus. Das Licht konnte mit Hilfe eines Leissschen Quarzmonochromators monochromatisiert werden.

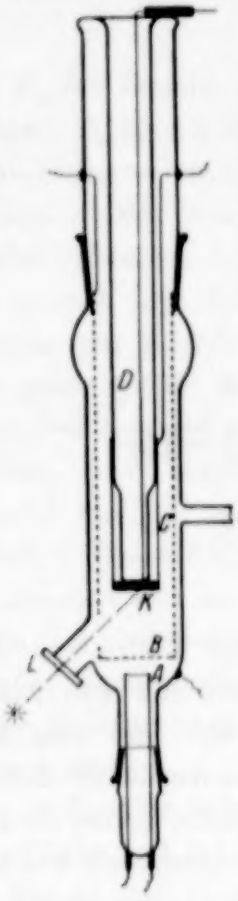


Fig. 2.

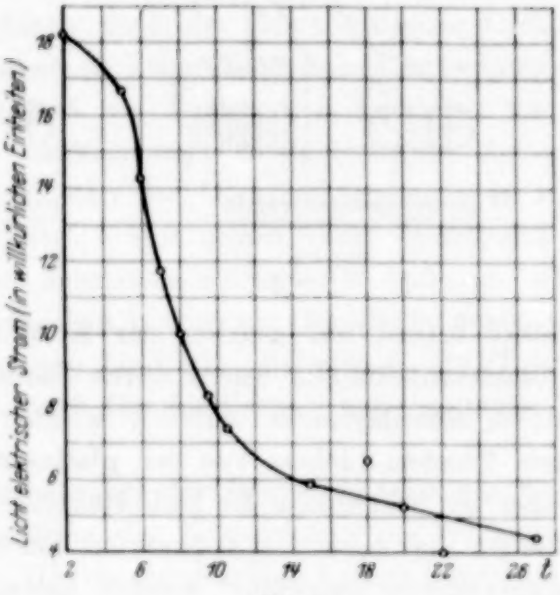


Fig. 3.

§ 3. Die Vorversuche wurden mit Steinsalzkristallen im ersten Apparat ausgeführt. Bei diesen Versuchen war der Kristall nicht geheizt. Zuerst wurde der Kristall während etwa 10 Minuten mit Elektronen bombardiert, dann konnte man (zuerst ohne Monochromator) einen lichtelektrischen Strom beobachten, der mit der Zeit abfiel (in einigen Minuten). Ein Beispiel stellt Fig. 3 dar; hier ist auf der Abszissen-

achse die seit Beendigung der Bombardierung vergangene Zeit eingetragen und auf der Ordinatenachse der Strom in willkürlichen Einheiten. Es ist zu bemerken, daß man vor der Bombardierung keine lichtelektrische Wirkung beobachten konnte. Die in Fig. 3 dargestellte Kurve ist bei einer Elektronengeschwindigkeit von 10 Volt erhalten. Ähnliche Kurven können erhalten werden bei Geschwindigkeiten von 5 bis 100 Volt, obwohl die Gestalt der Kurven etwas von der Vorgeschichte des Kristalls abhängt.

Daß bei diesen Versuchen die bei der Bombardierung auf der Oberfläche des Kristalls gebildete Elektronenladung weggenommen ist, und daß der Kristall keine lichtelektrische Leitfähigkeit erhalten hat, scheint aus der Tatsache hervorzugehen, daß bei Einschaltung eines Glasfilters kein Strom beobachtet wird. Das Maximum der lichtelektrischen Leitfähigkeit liegt aber im sichtbaren Gebiete*. Zu demselben Schluß führt ein anderer Versuch, in dem etwas Luft nach einer Bombardierung in den Apparat eingelassen und die Luft mit γ-Strahlen ionisiert wurde; das hatte ein vollständiges Verschwinden des Effektes zur Folge.

Eine weitere Begründung unseres Gesichtspunktes konnte mit dem zweiten Apparat durchgeführt werden. Da hier der Kristall mit flüssiger Luft gekühlt wurde und wir es somit mit keiner Ionenleitfähigkeit zu tun hatten, lagen die Verhältnisse viel einfacher. Zunächst konnte man sehen, daß sich bei der Bombardierung wirklich eine Oberflächenladung bildete. Fig. 4 zeigt den zeitlichen Abfall des Verhältnisses $\frac{J_2}{J_1}$ während einer Bombardierung der Kristalloberfläche (Glimmer), wo J_2 den Strom „durch den Kristall“ (mit Elektrometer gemessen) und J_1 den Netzstrom bedeuten. Der Abfall des Stromes zeigt die Bildung der Oberflächenladung, welche bei der Temperatur der flüssigen Luft sehr lange auf dem Dielektrikum haften kann. Bei einer zweiten Bombardierung kann man schon keinen großen Wert des Anfangsstromes erhalten. Ein derartiges Verhalten konnte man bei Steinsalz, Glimmer und Zaponlack beobachten.

Die negative Oberflächenladung bildet eine beschleunigende Spannung für Elektronen, und man konnte den lichtelektrischen Effekt auch mit geerdetem Netze beobachten. Wählten wir einen sehr kleinen bombardierenden Elektronenstrom, so konnten wir (das Elektrometer wurde vorher geerdet) das Elektrometer auf einer beliebigen Stelle der Skale stehen lassen, indem wir den Glühstrom zu einem passenden Moment ausschalteten.

* Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **37**, 701, 1926.

Dann konnte die Kristalloberfläche belichtet und die ganze Ladung weggenommen werden. Hinterher fand keine weitere lichtelektrische Wirkung statt.

Alle oben angeführten Tatsachen scheinen die Ansicht zu bestätigen, daß in diesen Versuchen wirklich Oberflächenladungen durch das Licht

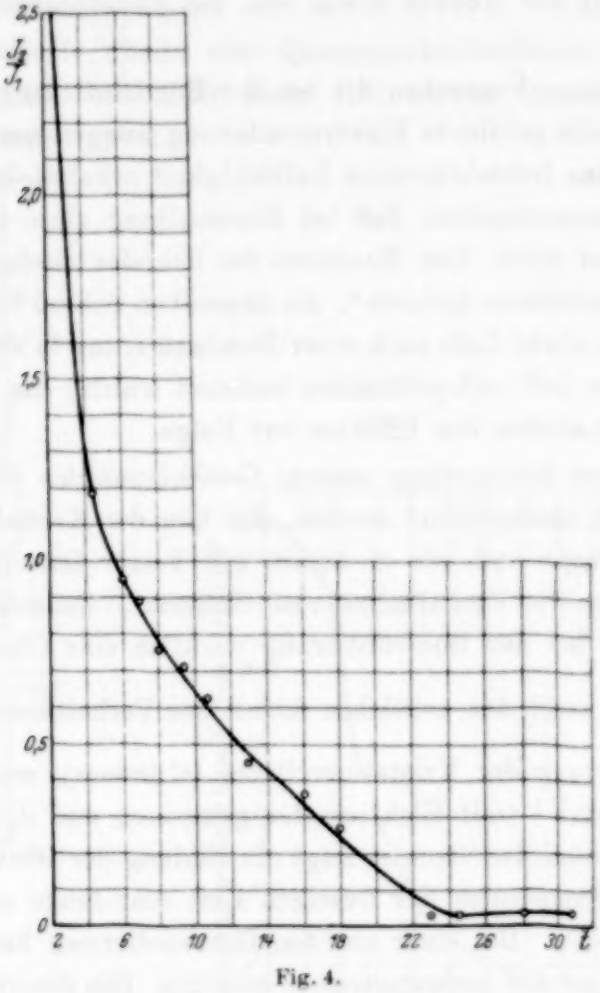


Fig. 4.

entfernt werden. Da der ladende Strom viel größer als der lichtelektrische (der letztere nur von der Ordnung 10^{-15} Amp. mit Monochromator) ist, so konnte man die gesamte spektrale Verteilung der Wirkung mit einer einzelnen Bombardierung ausmessen, ohne diese zu wiederholen.

§ 4. Bei der Ermittlung der langwelligen Grenze für Steinsalz und Glimmer haben wir einfach die An- oder Abwesenheit des Effektes bei Belichtung mit einer bestimmten Linie festgestellt. Wir konnten etwa

sieben Linien im Bereich von 254 bis 366 mμ benutzen. Für die Grenzwellenlänge ergab sich

$$\text{Steinsalz } 302 < \lambda_0 < 313\ \text{m}\mu,$$
$$\text{Glimmer } 254 < \lambda_0 < 265\ \text{m}\mu.$$

Rechnen wir die erhaltene Grenze des Effektes in Volt um, so wird:

$$\text{Steinsalz } P_3 \cong 4{,}2\ \text{Volt},$$
$$\text{Glimmer } P_3 \cong 4{,}8\ \text{Volt}.$$

Wir wollen noch bemerken, daß der größere Wert von P_3 für Glimmer einer größeren Dielektrizitätskonstante ($\varepsilon = 6{,}3$ für Steinsalz, $\varepsilon = 7{,}7$ für Glimmer) entspricht.

Ist unsere Annahme, daß die durch die Bombardierung auf die Steinsalzoberfläche gebrachten Elektronen sich ungefähr in denselben Bedingungen befinden wie die Photoelektronen, die vom Innern zur Oberfläche gekommen sind, so scheint es, daß wir es beim lichtelektrischen Effekt zum größten Teil mit einer Oberflächenerscheinung zu tun haben, denn es ist $P \cong 6$ Volt für Steinsalz, während wir $P_3 \cong 4{,}2$ erhalten haben.

§ 5. Es sind weiter noch einige Dielektrika untersucht worden:

a) Hartgummi. Die Aufladung einer dünnen Schicht geschah in derselben Weise wie bei Glimmer, man konnte aber nachher keinen lichtelektrischen Effekt bemerken.

b) Schwefel. Ich habe dünne Schichten von Schwefel auf reines Glas ausgegossen und solche glatte Platten in den Apparat eingeführt. Die Ergebnisse sind in hohem Grade von der Reinheit und „Frische“ der Oberfläche abhängig. Gute Platten ergaben einen Stromabfall bei der Bombardierung, und nachher konnte man ohne Monochromator eine deutliche lichtelektrische Wirkung beobachten, die sich mit der Zeit verminderte. Bei diesen Versuchen hatte man es auch mit einem spontanen Abfließen der Oberflächenladung zu tun. Fig. 5 zeigt den zeitlichen Abfall des lichtelektrischen Stromes und das Abfließen der Ladung. In 12 Minuten fiel der Photostrom von 2,4 auf 0,7 (in willkürlichen Einheiten).

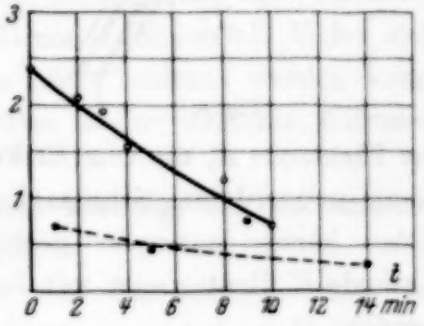


Fig. 5.

Mit dem Monochromator konnte ich oberhalb $\lambda = 254$ mμ keinen lichtelektrischen Strom beobachten. Daraus folgt, daß die Grenze der Wirkung bei Schwefel zwischen $\lambda = 254$ und $\lambda = 220$ mμ (Durch-

lässigkeitsgrenze von Quarzglas) liegt. P_3 ist also größer als bei Glimmer und Steinsalz.

§ 6. Es sind noch einige Versuche mit Diamant ausgeführt worden*, deren Ergebnisse, obwohl sie negativ sind, unsere Ansicht bestätigen.

Der Apparat, der zur Untersuchung von Diamant (ich hatte keinen reinen Diamant zur Verfügung, sondern einen „technischen", etwas gefärbten) diente, ist in der Fig. 6 dargestellt. Der Diamant D war mittels

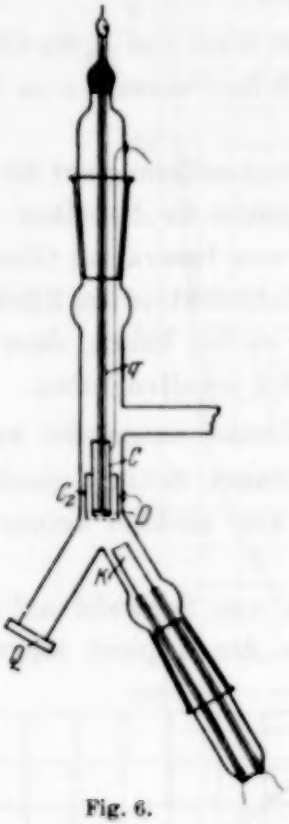


Fig. 6.

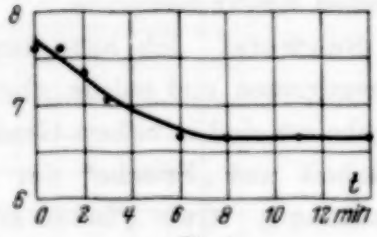


Fig. 7.

der Elektrode E, die zum Elektrometer führte und mit Quarz isoliert war, zu einem geerdeten „Schutzzylinder" C gepreßt. Der Zylinder C_2 mit einem Netze konnte entweder geerdet (bei der Bombardierung, wofür die Kathode K diente) oder mit dem positiven Pole einer Batterie verbunden werden.

Es wurde durch das Quarzfenster Q belichtet. Kurven, die in diesem Falle bei der Bombardierung erhalten werden, zeigen keinen großen Abfall, obwohl es gar nicht möglich war, daß die Elektronen von hinten zur Elektrode E kamen. Fig. 7 zeigt ein Beispiel, bei welchem sich der Strom im Laufe von 8 Minuten nur von 7,7 auf 6,7 (in willkürlichen Einheiten)

* Bei der Ausführung dieser Versuche hat mir Herr stud. S. Rodionow viel geholfen. Ich möchte ihm auch hier meinen Dank aussprechen.

vermindert hat. Der ganze Verlauf der Kurve scheint zu zeigen, daß sich hier keine große Oberflächenladung bildet, sondern die Elektronen dringen in den Kristall ein. Man könnte an die Belichtung des Kristalls mit dem Lichte der Glühkathode denken. Wir haben zur Kontrolle den folgenden Versuch ausgeführt. An die freie Oberfläche des Diamanten, welche vorher belichtet war, wurde eine Elektrode angebracht, und indem an diese Elektrode eine positive Spannung angelegt wurde, konnte man einen sehr rasch abfallenden Strom durch den Kristall messen, welcher wahrscheinlich durch die Verunreinigungen des Kristalls verursacht war. Wir konnten dabei auch einen Polarisationsstrom beobachten, indem wir die Elektrode geerdet hatten. Der Vergleich der bei der Bombardierung und der bei angebrachter Elektrode durch den Kristall geflossenen Elektrizitätsmengen zeigt, daß bei gleicher Potentialdifferenz im ersten Falle etwa tausendmal soviel Elektrizität geflossen ist als im letzteren. Es bildet sich daher keine Oberflächenladung. Es ist also auch zu erwarten, daß man hier keinen lichtelektrischen Effekt beobachten wird, was in der Tat der Fall war. Mit einer Quecksilberlampe konnte ich keine Spur eines Photoeffektes beobachten, sowohl mit als auch ohne Monochromator.

Dies negative Ergebnis scheint mir mit den vorher beschriebenen positiven Versuchen in Übereinstimmung zu sein.

In einer zweiten Abhandlung werde ich Versuche beschreiben, bei welchen auch eine Verschiebung der langwelligen Grenze des lichtelektrischen Effektes stattfindet und auch die Größe P_3 ermittelt werden kann.

Zusammenfassung. 1. Durch Elektronenbeschießung der Oberfläche von dielektrischen Kristallen (Steinsalz, Glimmer, Schwefel) bildet sich eine Oberflächenladung, die mit Hilfe von Licht entfernt werden kann.

2. Die langwellige Grenze dieses Effektes ist für Steinsalz, Glimmer und Schwefel annähernd ermittelt.

3. Ein negatives Ergebnis für Diamant bestätigt die auf anderen Versuchen fußende Erklärung des Vorganges.

4. Die Versuche erlauben, denjenigen Teil der Austrittsarbeit des Elektrons beim lichtelektrischen Effekt zu bestimmen, der zur Entfernung der Elektronen von der Oberfläche dient.

Diese Untersuchung ist auf Anregung von Prof. Dr. A. Joffé ausgeführt. Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. A. Joffé für seine Leitung und sein Interesse für diese Arbeit meinen innigsten Dank auszusprechen.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut.

Eine wellenmechanische Zweikomponententheorie.

Von **Ernst Reichenbächer** in Königsberg.

(Eingegangen am 13. September 1929.)

Es wird gezeigt, daß der Diracsche Gedanke, die Differentialgleichung zweiter Ordnung für die Materiewellen aus solchen der ersten Ordnung aufzubauen, auch durchführbar ist, wenn man sich auf zwei Komponenten der Wellenfunktion beschränkt. Dabei ergibt sich ein inniger Zusammenhang der Ausdehnungszahl vier der Raumzeitwelt mit der Ordnungszahl zwei der resultierenden Wellengleichungen für je eine Komponente. Es kommt aber nicht nur eine Doppelaufspaltung in dem Gliede nullter Ordnung dieser Wellengleichung heraus, sondern auch in den Gliedern der ersten Ordnung, wenn man nicht die Allgemeinheit des Fundamentaltensors in der Raumzeitwelt von vornherein einschränkt. Diese Aufspaltung hat dann auch eine Doppelaufspaltung des Massenfaktors in dem Gliede nullter Ordnung zur Folge.

Einleitung. Die Diracsche Theorie des Elektronendralls leidet an dem Übelstande, daß sie eine doppelt so große Anzahl von Wellenfunktionen einführt als nötig ist; es wäre deshalb vorzuziehen, auf eine Zweikomponententheorie zurückzugreifen. Das hat H. Weyl in einer kürzlich erschienenen Arbeit* getan. Mir scheint ein anderer Weg, der an das Diracsche Verfahren anknüpft, zum gleichen Ziele zu führen. Da sich auch auf diesem Wege interessante Ausblicke zu eröffnen scheinen, mögen diese Gedankengänge hier der Öffentlichkeit unterbreitet werden.

Der Grund, weshalb Dirac glaubte, die von Pauli und Darwin eingeführten zwei Wellenfunktionen verdoppeln zu müssen, war der, daß es unmöglich ist, vier zweimal zweigliedrige Matrizen $\varrho_\varkappa$ zu finden, die die Rechenregeln

$$\varrho_\varkappa \cdot \varrho_\varkappa = 1, \quad \varrho_\varkappa \cdot \varrho_\lambda + \varrho_\lambda \cdot \varrho_\varkappa = 0 \ (\varkappa \neq \lambda) \tag{1}$$

erfüllen. Es müssen also diese Regeln, wenigstens zum Teil, durch andere ersetzt werden. Da liegt es nahe, an die Quaternionenvorschriften

$$\varrho_0^2 = +1, \ \varrho_1^2 = \varrho_2^2 = \varrho_3^2 = -1; \ \varrho_0\varrho_1 = \varrho_1\varrho_0, \ \varrho_0\varrho_2 = \varrho_2\varrho_0,$$
$$\varrho_0\varrho_3 = \varrho_3\varrho_0, \ \varrho_2\varrho_3 = -\varrho_3\varrho_2 = \varrho_1, \ \varrho_3\varrho_1 = -\varrho_1\varrho_3 = \varrho_2,$$
$$\varrho_1\varrho_2 = -\varrho_2\varrho_1 = \varrho_3 \tag{2}$$

zu denken, zumal da diese Quaternioneneinheiten in den ursprünglichen Zweikomponententheorien auftreten. Selbstverständlich muß man dann, um von der Diracschen Wellengleichung erster Ordnung

$$P(\psi) \equiv \Big(\sum_0^3 \varrho_\varkappa \frac{\partial}{\partial x^\varkappa} + k\Big)\psi = 0 \tag{3}$$

* H. Weyl, Elektron und Gravitation I, ZS. f. Phys. **56**, 330, 1929.

zu der Gleichung zweiter Ordnung

$$F(\psi) \equiv \Box \psi + l \cdot \psi = 0 \tag{4}$$

überzugehen, in denen k und l Konstanten* bedeuten sollen, ein von dem Diracschen etwas abweichendes Verfahren einschlagen. Dirac wandte auf die mit i multiplizierte Funktion $P(\psi)$ den quasikonjugierten Operator $\overline{P}$ an, der sich von P in den Vorzeichen der die Differentialquotienten enthaltenden Glieder unterscheidet. Diese enge Bindung zwischen den beiden Operatoren $\overline{P}$ und P muß man aufgeben und $\overline{P}$ durch einen anderen Operator Σ ersetzen, dessen Bildung so beschaffen ist, daß die Quaternionenregeln herauskommen. Dann ergeben sich allerdings in der Gleichung zweiter Ordnung $F(\psi) = 0$ Zusatzglieder in jedem Falle, wenn es sich um die Bewegung eines Materieteilchens handelt; nur die reine Lichtgleichung mit $l = 0$ kommt unverändert heraus. Diese Zusatzglieder enthalten abweichend von Dirac nicht nur den Elektronendrall im Gliede nullter Ordnung, sondern auch Differentialquotienten erster Ordnung. Diese treten bei Dirac im sogenannten feldfreien Falle nicht auf, sondern erst, wenn man die Konstante k durch $\sum_0^3 \varrho_\varkappa \cdot \varepsilon \varphi_\varkappa + \mu$ ersetzt, wo $\varphi_\varkappa$ die Komponenten des elektromagnetischen Potentials, ε und μ konstante Größen* sind. Statt von Gleichung (3) geht man also von der sogenannten Wellengleichung mit Feld

$$P(\psi) \equiv \left[\sum_0^3 \varrho_\varkappa \left(\frac{\partial}{\partial x^\varkappa} + \varepsilon \varphi_\varkappa \right) + \mu \right] \psi = 0 \tag{5}$$

aus. Aus ihr kann man durch die Annahme $\varepsilon = 0$, $\mu = k$ die Gleichung (3) zurückerhalten, so daß ihre Behandlung die jener Gleichung mit einschließt.

§ 1. Elektrostatisches Feld in der Minkowskiwelt. Der Sinn der Zweikomponententheorie kommt schon heraus, wenn man sich auf ein elektrostatisches Feld beschränkt, also z. B. alle $\varphi_\varkappa$ bis auf eines, φ_0, gleich 0 setzt. Die Gleichung 5 lautet dann:

$$P(\psi) \equiv \left[\sum_0^3 \varrho_\varkappa \frac{\partial}{\partial x^\varkappa} + (\varrho_0 \varepsilon \varphi_0 + \mu) \right] \psi = 0. \tag{6}$$

* Auf die Bedeutung dieser Konstanten und insbesondere auf ihren Zusammenhang mit dem Planckschen h einzugehen, erübrigt sich in dieser Arbeit, deren Hauptziel es ist, die mathematische Durchführbarkeit der Zweikomponententheorie zu zeigen.

Wendet man nun auf sie den Operator

$$\sum \equiv \varrho_0 \frac{\partial}{\partial x^0} - \sum_1^3 \varkappa \varrho_\varkappa \frac{\partial}{\partial x^\varkappa} + (\varrho_0 \varepsilon \varphi_0 + \mu)$$

an, so geht sie, wenn man an der Bedeutung der ϱ als Quaternionen-einheiten festhält [vgl. Gleichung (2)] in die Gleichung zweiter Ordnung

$$\left[\left\{\varrho_0\left(\frac{\partial}{\partial x^0} + \varepsilon \varphi_0 + \mu\right)\right\}^2 + \sum_1^3 \varkappa \frac{\partial^2}{\partial x^{\varkappa 2}} - \varepsilon \sum_1^3 \varkappa \varrho_\varkappa \frac{\partial}{\partial x^\varkappa}\right] \psi = 0$$

oder

$$\Box \psi + 2 \varrho_0 (\varepsilon \varphi_0 + \mu) \frac{\partial \psi}{\partial x^0} + \left\{\varepsilon\left(\varrho_0 \frac{\partial \varphi_0}{\partial x^0} - \sum_1^3 \varkappa \varrho_\varkappa \frac{\partial \varphi_0}{\partial x^\varkappa}\right) + (\varepsilon \varphi_0 + \mu)^2\right\} \cdot \psi = 0$$

über. Neben dem „Spin"-Glied $\varepsilon \left(\varrho_0 \frac{\partial \varphi_0}{\partial x^0} - \sum_1^3 \varkappa \varrho_\varkappa \frac{\partial \varphi_0}{\partial x^\varkappa}\right) \psi$ tritt also noch ein Zusatzglied $2 \varrho_0 (\varepsilon \varphi_0 + \mu) \frac{\partial \psi}{\partial x^0}$ auf. Um in dem Spingliede nur eine ψ-Komponente zu erhalten, kann man im Raume eine Drehung vornehmen, so daß $\frac{\partial \varphi_0}{\partial x^2}$ und $\frac{\partial \varphi_0}{\partial x^3}$ verschwinden; dann nimmt man für ϱ_1 die Matrix $\begin{vmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{vmatrix}$ an, während $\varrho_2 = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{vmatrix}$, $\varrho_3 = \begin{vmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{vmatrix}$ und ϱ_0 natürlich $\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$ ist. Die Quaternionenregeln sind dann erfüllt. Die Gleichung zweiter Ordnung beschränkt sich auf

$$\Box \psi + 2 (\varepsilon \varphi_0 + \mu) \frac{\partial \psi}{\partial x^0} + \left\{\varepsilon\left[\frac{\partial \varphi_0}{\partial x^0} + i \frac{\partial \varphi_0}{\partial x^1}\right] + [\varepsilon \varphi_0 + \mu]^2\right\} \psi = 0. \quad (7)$$

Ist eine solche Drehung, daß $\frac{\partial \varphi_0}{\partial x^2}$ und $\frac{\partial \varphi_0}{\partial x^3}$ verschwinden, nicht im ganzen Raume möglich (z. B. im Zentralfeld), so kann man von der durch die Drehung in einem Punkte erhaltenen Gleichung durch eine rückwärtige Drehung wieder zur allgemeinen gelangen, in der nun die Matrizen ϱ_1, ϱ_2, ϱ_3 durch eben diese rückwärtige Drehung aus den oben angegebenen Werten entstehen.

Es hat sich also in diesem einfachen Falle die Durchführbarkeit der Zweikomponententheorie gezeigt; es ergibt sich richtig eine Differentialgleichung zweiter Ordnung für die Wellenfunktion ψ, die auch richtig das doppeldeutige Spinglied enthält. Aber daneben tritt noch das Glied mit $\frac{\partial \psi}{\partial x^0}$ auf, das nur verschwindet, wenn außer ε auch μ gleich 0 gesetzt

wird. Dann käme aber die reine Lichtgleichung $\Box \psi = 0$ heraus. Es ist also unmöglich, die einfache speziell-relativistische Wellengleichung ohne Feld

$$\Box \psi + l \cdot \psi = 0 \tag{4}$$

zu erhalten, und deshalb ist Dirac auch zu seinen vierreihigen Matrizen und zu seiner vierkomponentigen Wellenfunktion gekommen.

Da das Spinphänomen aber nur in einer Doppelaufspaltung besteht, sind von den vier Komponenten an sich zwei überflüssig, und eine Zweikomponententheorie besitzt einen so großen grundsätzlichen Vorzug, daß man sich fragen muß, ob nicht ihr Versagen gegenüber der Ableitung der Gleichung (4) darauf beruht, daß diese einen in der Natur nicht vorkommenden Idealfall darstellt. Das trifft nun ganz gewiß in dem Sinne zu, daß das Materieteilchen durch seine bloße Existenz die Minkowskiwelt, das Feld der speziellen Relativitätstheorie, in dem die Gleichung (4) gilt, zerstört. Man hat also an dessen Stelle ein beliebiges $g_{\mu\nu}$-Feld einzuführen und zu prüfen, wie weit die Zweikomponententheorie in diesem durchführbar ist. Um zu voller Allgemeinheit zu gelangen, sei daneben auch noch ein beliebiges elektromagnetisches Feld angenommen.

§ 2. Einführung eines allgemeinen Gravitations- und elektromagnetischen Feldes. Diese Einführung geschieht durch den Ersatz der Gleichung (4) durch

$$F(\psi) \equiv \left[\frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^\lambda} \sqrt{g}\, g^{\varkappa\lambda} \frac{\partial}{\partial x^\varkappa} + \varepsilon \varphi^\varkappa \frac{\partial}{\partial x^\varkappa} + Q\right] \psi = 0, \tag{8}$$

in der nach Einsteins Vorschlag die Summenzeichen weggelassen sind. Daß die Koeffizienten der ersten Differentialquotienten bis auf einen konstanten Faktor ε mit den elektromagnetischen Potentialen übereinstimmen, ist eine allgemeine Annahme, die hier auch vorausgesetzt sei, aber natürlich auf ihre Durchführbarkeit geprüft werden muß. Aus der allgemeinen folgt dann die spezielle relativistische Gleichung dadurch, daß man die $g^{\varkappa\lambda}$ konstant und die $\varphi^\varkappa = 0$ annimmt. Das Besondere unserer Theorie liegt hier darin, daß in diesem Falle zwangsläufig auch das „Absolutglied", der Skalar Q verschwinden muß. Er ist also abhängig von der Wahl der $g^{\varkappa\lambda}$ und der $\varphi^\varkappa$.

Nun muß die Wellengleichung zweiter Ordnung (8) nach Dirac sich wieder auf eine solche von der ersten Ordnung

$$A(\psi) \equiv \left(\alpha^\varkappa \frac{\partial}{\partial x^\varkappa} + a\right) \psi = 0 \tag{9}$$

zurückführen lassen, und man erhält die Gleichung zweiter Ordnung aus der der ersten, indem man auf diese einen Operator B anwendet, der wie A gebaut ist:

$$B \equiv \left(\beta^\lambda \frac{\partial}{\partial x^\lambda} + b\right), \tag{10}$$

so daß also

$$B[A(\psi)] \equiv \left(\beta^\lambda \frac{\partial}{\partial x^\lambda} + b\right)\left(\alpha^\varkappa \frac{\partial}{\partial x^\varkappa} + a\right)\psi$$

$$\equiv F(\psi) \equiv \left[\frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial}{\partial x^\lambda}\sqrt{g}\, g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial}{\partial x^\varkappa} + \varepsilon\, \Phi^\varkappa \frac{\partial}{\partial x^\varkappa} + Q\right]\psi$$

wird. Dabei müssen die auftretenden Komponenten β^λ, $\alpha^\varkappa$ und die Skalare b und a Matrizen sein, die höchstens zweimal zweigliedrig sein dürfen, damit man mit zwei ψ-Komponenten auskommt. Das hat folgende Bedeutung. In der Differentialgleichung erster Ordnung $A(\psi) = 0$ hat man also zwei Komponenten ψ_+ und ψ_- anzunehmen; das kommt, da auf die Operatoren A und B das distributive Gesetz anzuwenden ist, darauf hinaus,

$$A_{\mathrm{I}}(\psi_+) + A_{\mathrm{II}}(\psi_-) = 0$$

zu setzen. Will man nun daraus eine Gleichung für eine der beiden ψ-Komponenten allein herleiten, so muß man noch eine zweite derartige Gleichung

$$A_{\mathrm{III}}(\psi_+) + A_{\mathrm{IV}}(\psi_-) = 0$$

annehmen, kommt also in bezug auf die Operation A schon zu einer zweimal zweikomponentigen Matrix. Die Elimination eines der ψ geschieht nun mit Hilfe der Operationen B; man wendet auf die erste Gleichung B_{I}, auf die zweite B_{II} an:

$$B_{\mathrm{I}} A_{\mathrm{I}}(\psi_+) + B_{\mathrm{I}} A_{\mathrm{II}}(\psi_-) = 0, \quad B_{\mathrm{II}} A_{\mathrm{III}}(\psi_+) + B_{\mathrm{II}} A_{\mathrm{IV}}(\psi_-) = 0.$$

Damit ψ_- fortfällt, muß z. B.*

$$B_{\mathrm{I}} A_{\mathrm{II}} + B_{\mathrm{II}} A_{\mathrm{IV}} \equiv 0 \tag{11a}$$

sein, und man erhält

$$(B_{\mathrm{I}} A_{\mathrm{I}} + B_{\mathrm{II}} A_{\mathrm{III}})\psi_+ = 0. \tag{11b}$$

Entsprechend hat man zwei weitere Operatoren B_{III} und B_{IV} zu wählen, die $B_{\mathrm{III}} A_{\mathrm{I}}(\psi_+) + B_{\mathrm{III}} A_{\mathrm{II}}(\psi_-) = 0$ und $B_{\mathrm{IV}} A_{\mathrm{III}}(\psi_+) + B_{\mathrm{IV}} A_{\mathrm{IV}}(\psi_-) = 0$ liefern, woraus bei

$$B_{\mathrm{III}} A_{\mathrm{I}} + B_{\mathrm{IV}} A_{\mathrm{III}} \equiv 0 \tag{11c}$$

$$(B_{\mathrm{IV}} A_{\mathrm{IV}} + B_{\mathrm{III}} A_{\mathrm{II}})\psi_- = 0 \tag{11d}$$

* Es könnte auch eine andere lineare Verbindung sein; die obige Annahme tut aber der Allgemeinheit keinen Abbruch, da eine etwaige Konstante in B aufzunehmen ist (vgl. den späteren Skalar γ).

folgt. Dann hat man zwei Differentialgleichungen zweiter Ordnung für ψ_+ und ψ_-. Diese brauchen aber nicht identisch zu sein, wie ja das Spinglied zeigt, in dem sie sich unterscheiden.

Damit nun die resultierenden Differentialgleichungen (11 b) und (11 d) für je eine Komponente nicht höher als von der zweiten Ordnung werden, dürfen natürlich nicht mehr als zwei Operatoren B und A von der ersten Ordnung hintereinander angewendet werden. Dann erscheinen aber auch mehr als zwei ψ-Komponenten in der Gleichung (9) als mindestens überflüssig.

Zu denselben Folgerungen gelangt man natürlich auch, wenn man auf die Operatoren B und A die Matrizenmultiplikationsregeln anwendet; ihr Produkt muß eine Diagonalmatrix sein. Aus der Anwendbarkeit des distributiven Gesetzes folgt dann aber auch Ähnliches für die in den Operatoren auftretenden Vektoren β^λ, $\alpha^\varkappa$ und die Skalare b und a, die demnach sämtlich als zweimal zweigliedrige Matrizen anzusetzen sind. Es ergeben sich also für diese Größen gewisse Bedingungsgleichungen, die dem Verschwinden der nichtdiagonalen Glieder in der Produktmatrix $B\,A$ entsprechen. Dazu kommen noch weitere Bedingungsgleichungen, wenn man fordert, daß die herauskommenden Differentialgleichungen zweiter Ordnung (11 b) und (11 d) für ψ_+ und ψ_- nicht zu stark voneinander abweichen, sondern wenigstens in den Typus der Gleichung (8) sich einordnen lassen. Dazu gehört, daß wenigstens die Koeffizienten der Differentialquotienten zweiter Ordnung in diesen beiden Gleichungen für ψ_+ und ψ_- miteinander übereinstimmen und gleich $g^{\varkappa\lambda}$ sind. Wie weit auch die anderen Koeffizienten zur Übereinstimmung gebracht werden können, muß die Untersuchung lehren; ganz wird es nicht gelingen, da ja gerade auf diesen Abweichungen das Spinphänomen beruht. Dafür müssen sich also mathematische Gründe angeben lassen. Für den Skalar Q werden sich zwei Werte Q_+ und Q_- finden, die von den β, α, b und a abhängen.

Formal macht sich das folgendermaßen: Zunächst ist

$$B\,A \equiv \begin{vmatrix} B_{\mathrm{I}} & ; B_{\mathrm{II}} \\ B_{\mathrm{III}}; & B_{\mathrm{IV}} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} A_{\mathrm{I}} & ; A_{\mathrm{II}} \\ A_{\mathrm{III}}; & A_{\mathrm{IV}} \end{vmatrix} \equiv \begin{vmatrix} B_{\mathrm{I}}\,A_{\mathrm{I}} + B_{\mathrm{II}}\,A_{\mathrm{III}}; & B_{\mathrm{I}}\,A_{\mathrm{II}} + B_{\mathrm{II}}\,A_{\mathrm{IV}} \\ B_{\mathrm{III}}\,A_{\mathrm{I}} + B_{\mathrm{IV}}\,A_{\mathrm{III}}; & B_{\mathrm{III}}\,A_{\mathrm{II}} + B_{\mathrm{IV}}\,A_{\mathrm{IV}} \end{vmatrix} \equiv F.$$

Das Verschwinden der nichtdiagonalen Glieder der Produktmatrix liefert die Gleichungen (11 a) und (11 c); die diagonalen Glieder müssen dagegen die Gestalt des Operators F haben und nur geringe Abweichungen voneinander zeigen, die durch die Indizes $+$ und $-$ unterschieden werden:

$$B_{\mathrm{I}}\,A_{\mathrm{I}} + B_{\mathrm{II}}\,A_{\mathrm{III}} \equiv F_+ \qquad (11\,\mathrm{b})$$

und

$$B_{\mathrm{III}}\,A_{\mathrm{II}} + B_{\mathrm{IV}}\,A_{\mathrm{IV}} \equiv F_-. \qquad (11\,\mathrm{d})$$

Führt man die explizite Form der Operatoren ein, so erhält man für

$$B_M A_N \equiv \beta_M^\lambda \alpha_N^\varkappa \frac{\partial^2}{\partial x^\lambda \partial x^\varkappa} + \left(\beta_M^\lambda \frac{\partial \alpha_N^\varkappa}{\partial x^\lambda} + b_M \alpha_N^\varkappa + \beta_M^\varkappa a_N\right)\frac{\partial}{\partial x^\varkappa} + \left(\beta_M^\varkappa \frac{\partial a_N}{\partial x^\varkappa} + b_M a_N\right)$$

und

$$F \equiv g^{\varkappa\lambda}\frac{\partial^2}{\partial x^\lambda \partial x^\varkappa} + \left(\frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial \sqrt{g}\, g^{\varkappa\lambda}}{\partial x^\lambda} + \varepsilon \varphi^\varkappa\right)\frac{\partial}{\partial x^\varkappa} + Q.$$

Die Koeffizientenvergleichung, bei der auf die Vertauschbarkeit von $\frac{\partial^2}{\partial x^\lambda \partial x^\varkappa}$ mit $\frac{\partial^2}{\partial x^\varkappa \partial x^\lambda}$ geachtet werden muß, führt auf folgende Bedingungen:

$$\left.\begin{aligned} &\beta_{\mathrm{I}}^\varkappa \alpha_{\mathrm{I}}^\lambda + \beta_{\mathrm{II}}^\varkappa \alpha_{\mathrm{III}}^\lambda + \beta_{\mathrm{I}}^\lambda \alpha_{\mathrm{I}}^\varkappa + \beta_{\mathrm{II}}^\lambda \alpha_{\mathrm{III}}^\varkappa \\ &= \beta_{\mathrm{III}}^\varkappa \alpha_{\mathrm{II}}^\lambda + \beta_{\mathrm{IV}}^\varkappa \alpha_{\mathrm{IV}}^\lambda + \beta_{\mathrm{III}}^\lambda \alpha_{\mathrm{II}}^\varkappa + \beta_{\mathrm{IV}}^\lambda \alpha_{\mathrm{IV}}^\varkappa = 2 g^{\varkappa\lambda} \\ &\beta_{\mathrm{I}}^\varkappa \alpha_{\mathrm{II}}^\lambda + \beta_{\mathrm{II}}^\varkappa \alpha_{\mathrm{IV}}^\lambda + \beta_{\mathrm{I}}^\lambda \alpha_{\mathrm{II}}^\varkappa + \beta_{\mathrm{II}}^\lambda \alpha_{\mathrm{IV}}^\varkappa \\ &= \beta_{\mathrm{III}}^\varkappa \alpha_{\mathrm{I}}^\lambda + \beta_{\mathrm{IV}}^\varkappa \alpha_{\mathrm{III}}^\lambda + \beta_{\mathrm{III}}^\lambda \alpha_{\mathrm{I}}^\varkappa + \beta_{\mathrm{IV}}^\lambda \alpha_{\mathrm{III}}^\varkappa = 0 \end{aligned}\right\} \quad (12_{\mathrm{II}})$$

$$\left.\begin{aligned} &\beta_{\mathrm{I}}^\lambda \frac{\partial \alpha_{\mathrm{I}}^\varkappa}{\partial x^\lambda} + \beta_{\mathrm{II}}^\lambda \frac{\partial \alpha_{\mathrm{III}}^\varkappa}{\partial x^\lambda} + \beta_{\mathrm{I}}^\varkappa a_{\mathrm{I}} + \beta_{\mathrm{II}}^\varkappa a_{\mathrm{III}} + b_{\mathrm{I}} \alpha_{\mathrm{I}}^\varkappa + b_{\mathrm{II}} \alpha_{\mathrm{III}}^\varkappa \\ &= \beta_{\mathrm{III}}^\lambda \frac{\partial \alpha_{\mathrm{II}}^\varkappa}{\partial x^\lambda} + \beta_{\mathrm{IV}}^\lambda \frac{\partial \alpha_{\mathrm{IV}}^\varkappa}{\partial x^\lambda} + \beta_{\mathrm{III}}^\varkappa a_{\mathrm{II}} + \beta_{\mathrm{IV}}^\varkappa a_{\mathrm{IV}} + b_{\mathrm{III}} \alpha_{\mathrm{II}}^\varkappa + b_{\mathrm{IV}} \alpha_{\mathrm{IV}}^\varkappa \end{aligned}\right\} = \left\{\begin{aligned} &\frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial \sqrt{g}\, g^{\varkappa\lambda}}{\partial x^\lambda} \\ &+ \varepsilon \varphi^\varkappa \end{aligned}\right\}$$

$$\left.\begin{aligned} &\beta_{\mathrm{I}}^\lambda \frac{\partial \alpha_{\mathrm{II}}^\varkappa}{\partial x^\lambda} + \beta_{\mathrm{II}}^\lambda \frac{\partial \alpha_{\mathrm{IV}}^\varkappa}{\partial x^\lambda} + \beta_{\mathrm{I}}^\varkappa a_{\mathrm{II}} + \beta_{\mathrm{II}}^\varkappa a_{\mathrm{IV}} + b_{\mathrm{I}} \alpha_{\mathrm{II}}^\varkappa + b_{\mathrm{II}} \alpha_{\mathrm{IV}}^\varkappa \\ &= \beta_{\mathrm{III}}^\lambda \frac{\partial \alpha_{\mathrm{I}}^\varkappa}{\partial x^\lambda} + \beta_{\mathrm{IV}}^\lambda \frac{\partial \alpha_{\mathrm{III}}^\varkappa}{\partial x^\lambda} + \beta_{\mathrm{III}}^\varkappa a_{\mathrm{I}} + \beta_{\mathrm{IV}}^\varkappa a_{\mathrm{III}} + b_{\mathrm{III}} \alpha_{\mathrm{I}}^\varkappa + b_{\mathrm{IV}} \alpha_{\mathrm{III}}^\varkappa \end{aligned}\right\} = 0 \quad (12_{\mathrm{I}})$$

$$\left.\begin{aligned} &\beta_{\mathrm{I}}^\varkappa \frac{\partial a_{\mathrm{I}}}{\partial x^\varkappa} + \beta_{\mathrm{II}}^\varkappa \frac{\partial a_{\mathrm{III}}}{\partial x^\varkappa} + b_{\mathrm{I}} a_{\mathrm{I}} + b_{\mathrm{II}} a_{\mathrm{III}} \\ &= \beta_{\mathrm{III}}^\varkappa \frac{\partial a_{\mathrm{II}}}{\partial x^\varkappa} + \beta_{\mathrm{IV}}^\varkappa \frac{\partial a_{\mathrm{IV}}}{\partial x^\varkappa} + b_{\mathrm{III}} a_{\mathrm{II}} + b_{\mathrm{IV}} a_{\mathrm{IV}} = Q \\ &\beta_{\mathrm{I}}^\varkappa \frac{\partial a_{\mathrm{II}}}{\partial x^\varkappa} + \beta_{\mathrm{II}}^\varkappa \frac{\partial a_{\mathrm{IV}}}{\partial x^\varkappa} + b_{\mathrm{I}} a_{\mathrm{II}} + b_{\mathrm{II}} a_{\mathrm{IV}} \\ &= \beta_{\mathrm{III}}^\varkappa \frac{\partial a_{\mathrm{I}}}{\partial x^\varkappa} + \beta_{\mathrm{IV}}^\varkappa \frac{\partial a_{\mathrm{III}}}{\partial x^\varkappa} + b_{\mathrm{III}} a_{\mathrm{I}} + b_{\mathrm{IV}} a_{\mathrm{III}} = 0. \end{aligned}\right\} \quad (12_0)$$

Man muß versuchen, diese Gleichungen soweit wie möglich zu erfüllen, auf jeden Fall muß denjenigen genügt werden, die auf der rechten Seite eine 0 stehen haben, da die nichtdiagonalen Glieder in der Produktmatrix unbedingt verschwinden müssen; darüber hinaus muß man so weit gehen, wie man kommt, indem man zunächst versucht, die Koeffizienten der höheren Differentialquotienten in Einklang zu bringen, dann die der ersten und schließlich die skalaren Absolutglieder. Wir haben schon vorhin betont, daß in diesen letzten Gliedern volle Übereinstimmung nicht zu erwarten und auch nicht erwünscht ist.

§ 3. Untersuchung der Koeffizienten zweiter Ordnung. Zunächst hat man die Gleichungen (12_{II}) zu erfüllen; ihrer sind, wenn für die Raumzeitmannigfaltigkeit die zunächst unbestimmte Ausdehnungszahl n angenommen wird, $2n(n+1)$; zur Verfügung stehen die $8n$-Größen β und α. Es könnte also scheinen, als ob n nur gleich 3 sein könnte. Glücklicherweise sind aber die Gleichungen nicht voneinander unabhängig. Der Ansatz

$$\beta_{\mathrm{I}}^{\lambda} = \gamma \cdot \alpha_{\mathrm{IV}}^{\lambda},\quad \beta_{\mathrm{II}}^{\lambda} = -\gamma \cdot \alpha_{\mathrm{III}}^{\lambda},\quad \beta_{\mathrm{III}}^{\lambda} = -\gamma \cdot \alpha_{\mathrm{II}}^{\lambda},\quad \beta_{\mathrm{IV}}^{\lambda} = \gamma \cdot \alpha_{\mathrm{I}}^{\lambda}, \tag{13}$$

in dem γ ein beliebiger Skalar ist, befriedigt die $n(n+1)$ Gleichungen der zweiten Gruppe in (12_{II}), die rechts die 0 enthalten, und zugleich die $\frac{1}{2}n(n+1)$ Gleichungen, die durch Subtraktion der einander entsprechenden Gleichungen der ersten Gruppe entstehen, wobei auf der rechten Seite ebenfalls 0 herauskommt. Daß die Glieder zweiter Ordnung nicht auch schon aufgespalten werden, ist natürlich unbedingt zu fordern; ein anderer Ansatz als (13) ist dann nicht möglich.

Setzt man nun die β in die erste Gruppe von (12_{II}) ein, so erhält man

$$\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa}\alpha_{\mathrm{IV}}^{\lambda} - \alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa}\alpha_{\mathrm{III}}^{\lambda} - \alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa}\alpha_{\mathrm{II}}^{\lambda} + \alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa}\alpha_{\mathrm{I}}^{\lambda} = 2\gamma^{-1} \cdot g^{\varkappa\lambda}. \tag{14}$$

Aus der Gestalt dieser Gleichungen geht klar hervor, daß n nicht größer als 4 sein darf, da andernfalls die Determinante g^{-1} der $g^{\varkappa\lambda}$ verschwinden müßte; für $n=4$ aber ergibt sie sich gleich dem Quadrat der Determinante der α, multipliziert mit $\frac{1}{16}\gamma^4$. n kleiner als 4 anzunehmen, liegt kein Grund vor, da dann der Aufwand an α-Größen durch den Bedarf nicht gerechtfertigt würde; für $n=4$ paßt alles aufs beste.

Man sieht also, daß die konsequent, d. h. mit zwei ψ-Komponenten durchgeführte Diracsche Theorie die Dimensionszahl der Welt auf 4 festsetzt, wenn man die Ordnung der Wellengleichung zu zwei erhalten will. Das war ja nach dem quaternionenhaften Ansatz für die Matrizen im Falle der speziellen Relativität auch kaum anders zu erwarten.

Die Gleichung (14) legt den Vergleich der $\alpha_N^{\varkappa}$ mit den Einsteinschen $h_a^{\varkappa}$ nahe, da sie sich, abgesehen von dem Skalar $2\gamma^{-1}$, von der Einsteinschen Gleichung

$$h_{\mathrm{I}}^{\varkappa}h_{\mathrm{I}}^{\lambda} + h_{\mathrm{II}}^{\varkappa}h_{\mathrm{II}}^{\lambda} + h_{\mathrm{III}}^{\varkappa}h_{\mathrm{III}}^{\lambda} + h_{\mathrm{IV}}^{\varkappa}h_{\mathrm{IV}}^{\lambda} = g^{\varkappa\lambda}$$

nur dadurch unterscheidet, daß der Index des zweiten Faktors dem des ersten entgegenläuft und die Vorzeichen der mittleren Glieder umgekehrt sind. In der Tat führt die einfache Substitution

$$\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa} = \mu(h_{\mathrm{I}}^{\varkappa} \pm i h_{\mathrm{IV}}^{\varkappa}),\qquad \alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa} = \nu(i h_{\mathrm{II}}^{\varkappa} \pm h_{\mathrm{III}}^{\varkappa}),$$

$$\alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa} = \frac{1}{\gamma\nu}(i h_{\mathrm{II}}^{\varkappa} \mp h_{\mathrm{III}}^{\varkappa}),\qquad \alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa} = \frac{1}{\gamma\mu}(h_{\mathrm{I}}^{\varkappa} \mp i h_{\mathrm{IV}}^{\varkappa})$$

zur Einsteinschen Gleichung. Dabei sind die γ, μ und ν ganz beliebige skalare Funktionen. Änderung von μ bedeutet Drehung in der I-IV-Ebene, Änderung von ν eine ebensolche in der II-III-Ebene, Änderung von γ Umeichung im Weylschen Sinne.

Bekanntlich sind nun die $16\,\alpha_N^\varkappa$ durch die zehn Gleichungen (14) nicht vollständig bestimmt; außer dem Eichskalar γ sind noch sechs der α willkürlich; sie werden durch die Gleichungen in (12_1) und (12_0), die die 0 enthalten, gerade beansprucht.

§ 4. Untersuchung der Glieder erster Ordnung. Die zweite Gruppe von (12_1) liefert, wenn in ihr die β durch die α nach (13) ersetzt werden, nach Division durch γ:

$$\left.\begin{aligned}\left(\alpha_{\mathrm{I}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}-\alpha_{\mathrm{III}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}\right)+\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa}\left(\frac{b_{\mathrm{III}}}{\gamma}+a_{\mathrm{III}}\right)+\alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa}\left(\frac{b_{\mathrm{IV}}}{\gamma}-a_{\mathrm{I}}\right)=0,\\ \left(\alpha_{\mathrm{IV}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}-\alpha_{\mathrm{II}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}\right)+\alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa}\left(\frac{b_{\mathrm{II}}}{\gamma}+a_{\mathrm{II}}\right)+\alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa}\left(\frac{b_{\mathrm{I}}}{\gamma}-a_{\mathrm{IV}}\right)=0.\end{aligned}\right\}\quad(15)$$

Dies sind acht neue Gleichungen, in denen aber auch acht neue Größen a_{I} bis a_{IV} und b_{I} bis b_{IV} auftreten, aber nur in vier voneinander verschiedenen Kombinationen, die nachher mit c_{I} bis c_{IV} bezeichnet werden sollen, so daß nach deren Elimination immer noch vier Bedingungsgleichungen für die α allein übrig bleiben. Am einfachsten erhält man diese Gleichungen und die Ausdrücke für die eben erwähnten Kombinationen, wenn man zu den $\alpha_M^\varkappa$ kontragrediente Größen $\alpha_\varkappa^N$ mit Hilfe der Gleichungen

$$\alpha_M^\varkappa\,\alpha_\varkappa^N=\delta_M^N\,(=1\text{ für }M=N,\quad=0\text{ für }M\neq N)$$

einführt*. Die vier neuen Gleichungen, denen die α genügen müssen, sind dann:

$$\left.\begin{aligned}\alpha_\varkappa^{\mathrm{II}}\left(\alpha_{\mathrm{I}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}-\alpha_{\mathrm{III}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}\right)=0;\qquad \alpha_\varkappa^{\mathrm{IV}}\left(\alpha_{\mathrm{I}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}-\alpha_{\mathrm{III}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}\right)=0;\\ \alpha_\varkappa^{\mathrm{I}}\left(\alpha_{\mathrm{IV}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}-\alpha_{\mathrm{II}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}\right)=0;\qquad \alpha_\varkappa^{\mathrm{III}}\left(\alpha_{\mathrm{IV}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}-\alpha_{\mathrm{II}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}\right)=0.\end{aligned}\right\}\quad(16)$$

* Durch Vergleich mit Gleichung (14) ergeben sich übrigens die kontragredienten Größen zu

$$\alpha_\varkappa^{\mathrm{I}}=\frac{\gamma}{2}\,g_{\varkappa u}\,\alpha_{\mathrm{IV}}^{u},\qquad \alpha_\varkappa^{\mathrm{II}}=-\frac{\gamma}{2}\,g_{\varkappa u}\,\alpha_{\mathrm{III}}^{u},$$

$$\alpha_\varkappa^{\mathrm{III}}=-\frac{\gamma}{2}\,g_{\varkappa u}\,\alpha_{\mathrm{II}}^{\mu},\qquad \alpha_\varkappa^{\mathrm{IV}}=\frac{\gamma}{2}\,g_{\varkappa u}\,\alpha_{\mathrm{I}}^{u}.$$

Für die $b_M a_N$-Kombinationen erhält man

$$\left.\begin{aligned} c_{\mathrm{I}} &= a_{\mathrm{I}} - \frac{b_{\mathrm{IV}}}{\gamma} = \alpha^{\mathrm{III}}_{\varkappa}\left(\alpha^{\lambda}_{\mathrm{I}}\frac{\partial \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{III}}}{\partial x^{\lambda}} - \alpha^{\lambda}_{\mathrm{III}}\frac{\partial \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{I}}}{\partial x^{\lambda}}\right),\\ c_{\mathrm{II}} &= a_{\mathrm{II}} + \frac{b_{\mathrm{II}}}{\gamma} = -\alpha^{\mathrm{IV}}_{\varkappa}\left(\alpha^{\lambda}_{\mathrm{IV}}\frac{\partial \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}}}{\partial x^{\lambda}} - \alpha^{\lambda}_{\mathrm{II}}\frac{\partial \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}}}{\partial x^{\lambda}}\right),\\ c_{\mathrm{III}} &= a_{\mathrm{III}} + \frac{b_{\mathrm{III}}}{\gamma} = -\alpha^{\mathrm{I}}_{\varkappa}\left(\alpha^{\lambda}_{\mathrm{I}}\frac{\partial \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{III}}}{\partial x^{\lambda}} - \alpha^{\lambda}_{\mathrm{III}}\frac{\partial \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{I}}}{\partial x^{\lambda}}\right),\\ c_{\mathrm{IV}} &= a_{\mathrm{IV}} - \frac{b_{\mathrm{I}}}{\gamma} = \alpha^{\mathrm{II}}_{\varkappa}\left(\alpha^{\lambda}_{\mathrm{IV}}\frac{\partial \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}}}{\partial x^{\lambda}} - \alpha^{\lambda}_{\mathrm{II}}\frac{\partial \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}}}{\partial x^{\lambda}}\right). \end{aligned}\right\} \quad (17)^{*}$$

Mit Hilfe der Gleichungen (17) lassen sich die Formeln (15) in der einfacheren Gestalt schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \alpha^{\lambda}_{\mathrm{I}}\frac{\partial \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{III}}}{\partial x^{\lambda}} - \alpha^{\lambda}_{\mathrm{III}}\frac{\partial \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{I}}}{\partial x^{\lambda}} &= c_{\mathrm{I}}\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{III}} - c_{\mathrm{III}}\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{I}};\\ \alpha^{\lambda}_{\mathrm{IV}}\frac{\partial \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}}}{\partial x^{\lambda}} - \alpha^{\lambda}_{\mathrm{II}}\frac{\partial \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}}}{\partial x^{\lambda}} &= c_{\mathrm{IV}}\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}} - c_{\mathrm{II}}\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}}, \end{aligned}\right\} \quad (18)$$

Wir kommen nun zu der ersten Gruppe der Gleichungen (12_{I}), in denen die β durch die α und auch die $g^{\varkappa\lambda}$ durch die α ersetzt werden mögen:

$$\begin{aligned} &\gamma\left[\alpha^{\lambda}_{\mathrm{IV}}\frac{\partial \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{I}}}{\partial x^{\lambda}} - \alpha^{\lambda}_{\mathrm{II}}\frac{\partial \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{III}}}{\partial x^{\lambda}} + \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}}a_{\mathrm{I}} - \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}}a_{\mathrm{III}}\right] + b_{\mathrm{I}}\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{I}} + b_{\mathrm{II}}\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{III}}\\ &= \gamma\left[\alpha^{\lambda}_{\mathrm{I}}\frac{\partial \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}}}{\partial x^{\lambda}} - \alpha^{\lambda}_{\mathrm{III}}\frac{\partial \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}}}{\partial x^{\lambda}} + \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{I}}a_{\mathrm{IV}} - \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{III}}a_{\mathrm{II}}\right] + b_{\mathrm{III}}\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}} + b_{\mathrm{IV}}\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}}\\ &= \frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial}{\partial x^{\lambda}}\sqrt{g}\,\frac{\gamma}{2}\left(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{I}}\alpha^{\lambda}_{\mathrm{IV}} - \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}}\alpha^{\lambda}_{\mathrm{III}} - \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{III}}\alpha^{\lambda}_{\mathrm{II}} + \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}}\alpha^{\lambda}_{\mathrm{I}}\right) + \varepsilon\,\varphi^{\varkappa}. \end{aligned}$$

Dies sind wieder acht Gleichungen, die nach Addition und Subtraktion ersetzt werden können durch:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\sqrt{g}}\frac{\partial}{\partial x^{\lambda}}\sqrt{g}\,\gamma\left(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{I}}\alpha^{\lambda}_{\mathrm{IV}} - \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}}\alpha^{\lambda}_{\mathrm{III}} - \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{III}}\alpha^{\lambda}_{\mathrm{II}} + \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}}\alpha^{\lambda}_{\mathrm{I}}\right) + 2\,\varepsilon\,\varphi^{\varkappa}\\ &\qquad = \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{I}}b_{\mathrm{I}} + \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}}b_{\mathrm{III}} + \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{III}}b_{\mathrm{II}} + \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}}b_{\mathrm{IV}}\\ &+\gamma\left[\alpha^{\lambda}_{\mathrm{I}}\frac{\partial \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}}}{\partial x^{\lambda}} - \alpha^{\lambda}_{\mathrm{II}}\frac{\partial \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{III}}}{\partial x^{\lambda}} - \alpha^{\lambda}_{\mathrm{III}}\frac{\partial \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}}}{\partial x^{\lambda}} + \alpha^{\lambda}_{\mathrm{IV}}\frac{\partial \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{I}}}{\partial x^{\lambda}} + \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{I}}a_{\mathrm{IV}} - \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}}a_{\mathrm{III}} - \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{III}}a_{\mathrm{II}} + \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}}a_{\mathrm{I}}\right] \end{aligned} \quad (19)$$

und

$$\begin{aligned} &\left(\alpha^{\lambda}_{\mathrm{I}}\frac{\partial \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}}}{\partial x^{\lambda}} - \alpha^{\lambda}_{\mathrm{IV}}\frac{\partial \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{I}}}{\partial x^{\lambda}}\right) + \left(\alpha^{\lambda}_{\mathrm{II}}\frac{\partial \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{III}}}{\partial x^{\lambda}} - \alpha^{\lambda}_{\mathrm{III}}\frac{\partial \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}}}{\partial x^{\lambda}}\right) - \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{I}}\left(\frac{b_{\mathrm{I}}}{\gamma} - a_{\mathrm{IV}}\right)\\ &\qquad + \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}}\left(\frac{b_{\mathrm{III}}}{\gamma} + a_{\mathrm{III}}\right) - \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{III}}\left(\frac{b_{\mathrm{II}}}{\gamma} + a_{\mathrm{II}}\right) + \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}}\left(\frac{b_{\mathrm{IV}}}{\gamma} - a_{\mathrm{I}}\right) = 0. \end{aligned} \quad (20)$$

* Macht man den von Gleichung (5) her gewohnten Ansatz:

$$a_N = \alpha^{\varkappa}_N\,\varepsilon\varphi_{\varkappa} + \varrho^0_N\,\mu, \qquad b_N = \beta^{\varkappa}_N\,\varepsilon\varphi_{\varkappa} + \gamma\varrho^0_N\,\mu,$$

so werden die c alle 0; aber damit ist die Anzahl der für die α verfügbaren Gleichungen überschritten.

In den letzten vier Gleichungen treten genau dieselben Kombinationen der a und b auf wie in (15); diese können also durch ihre Werte ersetzt werden:

$$\begin{aligned}
&\left(\alpha_{\mathrm{I}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}-\alpha_{\mathrm{IV}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}\right)+\left(\alpha_{\mathrm{II}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}-\alpha_{\mathrm{III}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}\right)\\
&\quad+\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa}c_{\mathrm{IV}}+\alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa}c_{\mathrm{III}}-\alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa}c_{\mathrm{II}}-\alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa}c_{\mathrm{I}}\\
=&\left(\alpha_{\mathrm{I}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}-\alpha_{\mathrm{IV}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}\right)+\left(\alpha_{\mathrm{II}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}-\alpha_{\mathrm{III}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}\right)\\
&+(\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa}\alpha_{\nu}^{\mathrm{II}}+\alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa}\alpha_{\nu}^{\mathrm{IV}})\left(\alpha_{\mathrm{IV}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{II}}^{\nu}}{\partial x^{\lambda}}-\alpha_{\mathrm{II}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{IV}}^{\nu}}{\partial x^{\lambda}}\right)\\
&-(\alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa}\alpha_{\nu}^{\mathrm{I}}+\alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa}\alpha_{\nu}^{\mathrm{III}})\left(\alpha_{\mathrm{I}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{III}}^{\nu}}{\partial x^{\lambda}}-\alpha_{\mathrm{III}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{I}}^{\nu}}{\partial x^{\lambda}}\right)=0. \qquad (21)
\end{aligned}$$

Statt dieser kann man auch folgende vier Skalargleichungen erhalten:

$$\left.\begin{aligned}
&\alpha_{\varkappa}^{\mathrm{I}}\left(\alpha_{\mathrm{I}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}-\alpha_{\mathrm{IV}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}\right)+\alpha_{\varkappa}^{\mathrm{I}}\left(\alpha_{\mathrm{II}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}-\alpha_{\mathrm{III}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}\right)+\alpha_{\varkappa}^{\mathrm{II}}\left(\alpha_{\mathrm{IV}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}-\alpha_{\mathrm{II}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}\right)=0,\\
&\alpha_{\varkappa}^{\mathrm{II}}\left(\alpha_{\mathrm{I}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}-\alpha_{\mathrm{IV}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}\right)+\alpha_{\varkappa}^{\mathrm{II}}\left(\alpha_{\mathrm{II}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}-\alpha_{\mathrm{III}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}\right)-\alpha_{\varkappa}^{\mathrm{I}}\left(\alpha_{\mathrm{I}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}-\alpha_{\mathrm{III}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}\right)=0,\\
&\alpha_{\varkappa}^{\mathrm{III}}\left(\alpha_{\mathrm{I}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}-\alpha_{\mathrm{IV}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}\right)+\alpha_{\varkappa}^{\mathrm{III}}\left(\alpha_{\mathrm{II}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}-\alpha_{\mathrm{III}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}\right)+\alpha_{\varkappa}^{\mathrm{IV}}\left(\alpha_{\mathrm{IV}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}-\alpha_{\mathrm{II}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}\right)=0,\\
&\alpha_{\varkappa}^{\mathrm{IV}}\left(\alpha_{\mathrm{I}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}-\alpha_{\mathrm{IV}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}\right)+\alpha_{\varkappa}^{\mathrm{IV}}\left(\alpha_{\mathrm{II}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}-\alpha_{\mathrm{III}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}\right)-\alpha_{\varkappa}^{\mathrm{III}}\left(\alpha_{\mathrm{I}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}-\alpha_{\mathrm{III}}^{\lambda}\frac{\partial\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa}}{\partial x^{\lambda}}\right)=0.
\end{aligned}\right\}\ (22)$$

Diese Gleichungen können nicht mehr erfüllt werden, wenn man die $g^{\varkappa\lambda}$ beliebig vorschreibt; denn zu den zehn Gleichungen (14) und den vier Gleichungen (16) treten jetzt noch vier weitere (21) oder (22); außerdem sind aus der zweiten Gruppe der Gleichungen (12_0), die unbedingt erfüllt sein müssen, noch weitere Gleichungen zu erwarten. Es stehen aber nur $16\,\alpha_N^{\varkappa}$ zur Verfügung. Bei dieser Sachlage sind nun zwei Wege möglich: Entweder verzichtet man auf die Gleichungen (14) oder auf die Gleichungen (21), da die Gleichungen (16) zu denen gehören, die unbedingt gültig sein müssen. Der Verzicht auf die Gleichungen (14) ist natürlich so zu verstehen, daß man die $g^{\varkappa\lambda}$ nicht mehr beliebig vorschreiben darf, sondern es müssen eine Anzahl von Beziehungen zwischen ihnen bestehen, die durch Elimination der $\alpha_N^{\varkappa}$ errechnet werden müßten. Solche Beziehungen, denen die $g^{\varkappa\lambda}$ gehorchen müssen, kennt man schon in den Feldgleichungen der Gravitation, die gewöhnlich durch Variation

eines Wirkungsintegrals abgeleitet werden, das als Integranden eine skalare Weltfunktion der $g^{\varkappa\lambda}$ und ihrer Ableitungen, multipliziert mit $\sqrt{g}$, enthält. Diese Weltfunktion nun müßte so gewählt werden, daß die hier erwünschten Beziehungen herauskämen. Um das Verfahren übersichtlicher zu machen, könnte man auch die $\alpha^{\varkappa}_{N}$ statt der $g^{\varkappa\lambda}$ in die Weltfunktion einführen und als Variationsindependente behandeln, ähnlich wie es Einstein mit den $h^{\varkappa}_{a}$ macht; dann müßten sich durch die Variation gerade die Gleichungen (16) und (22) [und die später noch aus (12_0) folgenden] ergeben. Die Gleichungen (14) hätte man dann als die Definitionsgleichungen der $g^{\varkappa\lambda}$ anzusehen. Diese Anschauungsweise hat den Vorteil, daß sie die Wahl der Weltfunktion, die sonst willkürlich ist, von vornherein erheblich einschränkt; es wird aber nicht leicht sein, eine passende Weltfunktion zu finden, daß bei der Variation die gewünschten Gleichungen herauskommen.

Oder aber man verzichtet auf die Gleichungen (21), die ja nicht mehr zu den unbedingt gültigen zählen; man muß dann eben schon in den Gliedern erster Ordnung der Gleichung (8) eine Aufspaltung von $\varepsilon\,\varphi^{\varkappa}$ in $\varepsilon_{+}\,\varphi^{\varkappa}_{+}$ und $\varepsilon_{-}\,\varphi^{\varkappa}_{-}$ eintreten lassen. Diesen Gedanken mit den daraus sich ergebenden Folgerungen will ich hier weiter untersuchen; wenn man ihn verwirft, so hat man in den nun folgenden Gleichungen einfach die Indizes $+$ und $-$ bei $\varepsilon\,\varphi^{\varkappa}$ wegzulassen. Wir wollen aber, wie gesagt, ihn jetzt — wenigstens vorläufig — annehmen und haben dann die vorhergehenden Formeln etwas abzuändern:

In Gleichung (19) ist $2\,\varepsilon\,\varphi^{\varkappa}$ durch $\varepsilon_{+}\,\varphi^{\varkappa}_{+} + \varepsilon_{+}\,\varphi^{\varkappa}_{-}$ zu ersetzen.

In Gleichung (20) und (21) ist die 0 auf der rechten Seite durch $-\frac{1}{\gamma}\,(\varepsilon_{+}\,\varphi^{\varkappa}_{+} - \varepsilon_{-}\,\varphi^{\varkappa}_{-})$ zu ersetzen. Eine entsprechende Veränderung wäre in Gleichung (22) anzubringen.

Dadurch ist natürlich die Überbestimmtheit der $\alpha^{\varkappa}_{N}$ aufgehoben, und die $g^{\varkappa\lambda}$ können wieder in voller Allgemeinheit vorgegeben werden. Die abgeänderten Gleichungen (21) können nunmehr als Definitionsgleichungen für die Aufspaltungsdifferenzen $\varepsilon_{+}\,\varphi^{\varkappa}_{+} - \varepsilon_{-}\,\varphi^{\varkappa}_{-}$ angesehen werden. Im Falle der speziellen Relativitätstheorie, der in § 1 behandelt war, trat diese Aufspaltung natürlich nicht auf, da die linke Seite der Gleichung (21) verschwindet, wenn die $\alpha^{\varkappa}_{N}$ konstant sind. Da eine solche Konstanz mit großer Annäherung überall mit Ausnahme der allernächsten Nachbarschaft der Elementarteilchen vorausgesetzt werden kann, läßt sich annehmen, daß ein direkter Nachweis der genannten Aufspaltung sich bisher der Beobachtung entzogen hat.

Es sind nun noch die Gleichungen (19), in denen der oben erwähnte Ersatz vorgenommen ist, weiter zu behandeln. Man erhält aus ihnen

$$\varepsilon_+ \varphi^\varkappa_+ + \varepsilon_- \varphi^\varkappa_- = -\frac{1}{\sqrt{g}}\left[\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}} \frac{\partial \gamma \sqrt{g}\, \alpha^\lambda_{\mathrm{IV}}}{\partial x^\lambda} - \alpha^\varkappa_{\mathrm{II}} \frac{\partial \gamma \sqrt{g}\, \alpha^\lambda_{\mathrm{III}}}{\partial x^\lambda} - \alpha^\varkappa_{\mathrm{III}} \frac{\partial \gamma \sqrt{g}\, \alpha^\lambda_{\mathrm{II}}}{\partial x^\lambda} + \alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}} \frac{\partial \gamma \sqrt{g}\, \alpha^\lambda_{\mathrm{I}}}{\partial x^\lambda}\right]$$

$$+ \gamma\left[\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}}\left(\frac{b_{\mathrm{I}}}{\gamma} + a_{\mathrm{IV}}\right) + \alpha^\varkappa_{\mathrm{II}}\left(\frac{b_{\mathrm{III}}}{\gamma} - a_{\mathrm{III}}\right) + \alpha^\varkappa_{\mathrm{III}}\left(\frac{b_{\mathrm{II}}}{\gamma} - a_{\mathrm{II}}\right) + \alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}}\left(\frac{b_{\mathrm{IV}}}{\gamma} + a_{\mathrm{I}}\right)\right]$$

oder, wenn $(\alpha^\lambda_N)_\lambda$ die kovariante Ableitung (Divergenz) von α^λ_N ist:

$$\frac{1}{\gamma}(\varepsilon_+ \varphi^\varkappa_+ + \varepsilon_- \varphi^\varkappa_-) = -[\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}}(\alpha^\lambda_{\mathrm{IV}})_\lambda - \alpha^\varkappa_{\mathrm{II}}(\alpha^\lambda_{\mathrm{III}})_\lambda - \alpha^\varkappa_{\mathrm{III}}(\alpha^\lambda_{\mathrm{II}})_\lambda + \alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}}(\alpha^\lambda_{\mathrm{I}})_\lambda]$$

$$-\frac{2}{\gamma} g^{\varkappa\lambda}(\lg\gamma)_\lambda + \alpha^\varkappa_{\mathrm{I}}\left(\frac{b_{\mathrm{I}}}{\gamma} + a_{\mathrm{IV}}\right) + \alpha^\varkappa_{\mathrm{II}}\left(\frac{b_{\mathrm{III}}}{\gamma} - a_{\mathrm{III}}\right) + \alpha^\varkappa_{\mathrm{III}}\left(\frac{b_{\mathrm{II}}}{\gamma} - a_{\mathrm{II}}\right) + \alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}}\left(\frac{b_{\mathrm{IV}}}{\gamma} + a_{\mathrm{I}}\right).$$

Aus diesen Gleichungen lassen sich die neuen Kombinationen der a- und b-Komponenten, die sich von den früheren durch die verbindenden Vorzeichen unterscheiden, ähnlich wie diese herleiten:

$$\frac{b_{\mathrm{I}}}{\gamma} + a_{\mathrm{IV}} = \frac{1}{\gamma}(\varepsilon_+ \varphi^\varkappa_+ + \varepsilon_- \varphi^\varkappa_-)\,\alpha^{\mathrm{I}}_\varkappa + (\alpha^\lambda_{\mathrm{IV}})_\lambda + \frac{2}{\gamma} g^{\varkappa\lambda}\alpha^{\mathrm{I}}_\varkappa (\lg\gamma)_\lambda \text{ usw.}$$

Hierin ersetzt man $\alpha^{\mathrm{I}}_\varkappa$ durch $\frac{\gamma}{2} g_{\varkappa\mu}\alpha^\mu_{\mathrm{IV}}$ (vgl. Anm. * auf S. 410):

$$\frac{b_{\mathrm{I}}}{\gamma} + a_{\mathrm{IV}} = \frac{1}{2}(\varepsilon_+ \varphi_{\varkappa+} + \varepsilon_- \varphi_{\varkappa-})\,\alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}} + \frac{1}{\gamma}(\gamma\alpha^\lambda_{\mathrm{IV}})_\lambda,$$

ebenso

$$\frac{b_{\mathrm{II}}}{\gamma} - a_{\mathrm{II}} = -\frac{1}{2}(\varepsilon_+ \varphi_{\varkappa+} + \varepsilon_- \varphi_{\varkappa-})\,\alpha^\varkappa_{\mathrm{II}} - \frac{1}{\gamma}(\gamma\alpha^\lambda_{\mathrm{II}})_\lambda,$$

$$\frac{b_{\mathrm{III}}}{\gamma} - a_{\mathrm{III}} = -\frac{1}{2}(\varepsilon_+ \varphi_{\varkappa+} + \varepsilon_- \varphi_{\varkappa-})\,\alpha^\varkappa_{\mathrm{III}} - \frac{1}{\gamma}(\gamma\alpha^\lambda_{\mathrm{III}})_\lambda,$$

$$\frac{b_{\mathrm{IV}}}{\gamma} + a_{\mathrm{I}} = \frac{1}{2}(\varepsilon_+ \varphi_{\varkappa+} + \varepsilon_- \varphi_{\varkappa-})\,\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}} + \frac{1}{\gamma}(\gamma\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}})_\varkappa,$$

Faßt man diese Gleichungen mit (17) zusammen, so erhält man für die a- und b-Komponenten folgende acht Gleichungen, in denen natürlich auch noch die c durch ihre in (17) stehenden Werte ersetzt werden können:

$$\left.\begin{aligned} a_{\mathrm{I}} &= \frac{1}{4}\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}}(\varepsilon_+ \varphi_{\varkappa+} + \varepsilon_- \varphi_{\varkappa-}) + \frac{1}{2\gamma}(\gamma a^\varkappa_{\mathrm{I}})_\varkappa + \frac{1}{2} c_{\mathrm{I}},\\ a_{\mathrm{II}} &= \frac{1}{4}\alpha^\varkappa_{\mathrm{II}}(\varepsilon_+ \varphi_{\varkappa+} + \varepsilon_- \varphi_{\varkappa-}) + \frac{1}{2\gamma}(\gamma a^\varkappa_{\mathrm{II}})_\varkappa + \frac{1}{2} c_{\mathrm{II}},\\ a_{\mathrm{III}} &= \frac{1}{4}\alpha^\varkappa_{\mathrm{III}}(\varepsilon_+ \varphi_{\varkappa+} + \varepsilon_- \varphi_{\varkappa-}) + \frac{1}{2\gamma}(\gamma a^\varkappa_{\mathrm{III}})_\varkappa + \frac{1}{2} c_{\mathrm{III}},\\ a_{\mathrm{IV}} &= \frac{1}{4}\alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}}(\varepsilon_+ \varphi_{\varkappa+} + \varepsilon_- \varphi_{\varkappa-}) + \frac{1}{2\gamma}(\gamma\alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}})_\varkappa + \frac{1}{2} c_{\mathrm{IV}}, \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

$$\left.\begin{aligned} b_{\mathrm{I}} &= \gamma(a_{\mathrm{IV}} - c_{\mathrm{IV}}), \qquad b_{\mathrm{II}} = \gamma(c_{\mathrm{II}} - a_{\mathrm{II}}),\\ b_{\mathrm{III}} &= \gamma(c_{\mathrm{III}} - a_{\mathrm{III}}), \qquad b_{\mathrm{IV}} = \gamma(a_{\mathrm{I}} - c_{\mathrm{I}}). \end{aligned}\right\} \quad (24)$$

§ 5. Untersuchung des absoluten Gliedes. Ersetzt man in der dritten Gleichung des Systems (12_0) die β nach Gleichung (13) und die b nach Gleichung (24), so erhält man nach Division durch γ:

$$\alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}} \frac{\partial a_{\mathrm{II}}}{\partial x^{\mu}} - \alpha^{\mu}_{\mathrm{II}} \frac{\partial a_{\mathrm{IV}}}{\partial x^{\mu}} + (a_{\mathrm{IV}} - c_{\mathrm{IV}})\, a_{\mathrm{II}} + (c_{\mathrm{II}} - a_{\mathrm{II}})\, a_{\mathrm{IV}}$$
$$= a^{\mu}_{\mathrm{IV}} \frac{\partial a_{\mathrm{II}}}{\partial x^{\mu}} - \alpha^{\mu}_{\mathrm{II}} \frac{\partial a_{\mathrm{IV}}}{\partial x^{\mu}} + c_{\mathrm{II}}\, a_{\mathrm{IV}} - c_{\mathrm{IV}}\, a_{\mathrm{II}} = 0$$

und nach Ersatz der a aus Gleichung (23):

$$\alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}} \frac{\partial}{\partial x^{\mu}} \left[\frac{1}{4}\, \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}} (\varepsilon_+ \varphi_{\varkappa +} + \varepsilon_- \varphi_{\varkappa -}) + \frac{1}{2\gamma} (\gamma\, \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}})_{\varkappa} + \frac{1}{2}\, c_{\mathrm{II}} \right]$$
$$- \alpha^{\mu}_{\mathrm{II}} \frac{\partial}{\partial x^{\mu}} \left[\frac{1}{4}\, \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}} (\varepsilon_+ \varphi_{\varkappa +} + \varepsilon_- \varphi_{\varkappa -}) + \frac{1}{2\gamma} (\gamma\, \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}})_{\varkappa} + \frac{1}{2}\, c_{\mathrm{IV}} \right]$$
$$+ c_{\mathrm{II}} \left[\frac{1}{4}\, \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}} (\varepsilon_+ \varphi_{\varkappa +} + \varepsilon_- \varphi_{\varkappa -}) + \frac{1}{2\gamma} (\gamma\, \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}})_{\varkappa} + \frac{1}{2}\, c_{\mathrm{IV}} \right]$$
$$- c_{\mathrm{IV}} \left[\frac{1}{4}\, \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}} (\varepsilon_+ \varphi_{\varkappa +} + \varepsilon_- \varphi_{\varkappa -}) + \frac{1}{2\gamma} (\gamma\, \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}})_{\varkappa} + \frac{1}{2}\, c_{\mathrm{II}} \right] = 0.$$

Abkürzungshalber sei die Summe $\varepsilon_+ \varphi_{\varkappa +} + \varepsilon_- \varphi_{\varkappa -}$ mit $f_{\varkappa}$ bezeichet; dann erhält man

$$\frac{1}{4} (\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}}\, \alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}} - \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}}\, \alpha^{\mu}_{\mathrm{II}}) \frac{\partial f_{\varkappa}}{\partial x^{\mu}}$$
$$+ \frac{1}{4}\, f_{\varkappa} \left[\left(\alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}} \frac{\partial\, \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}}}{\partial x^{\mu}} - \alpha^{\mu}_{\mathrm{II}} \frac{\partial\, \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}}}{\partial x^{\mu}} \right)^{*} + c_{\mathrm{II}}\, \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}} - c_{\mathrm{IV}}\, \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}} \right]$$
$$+ \frac{1}{2} [\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}}\, \alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}} - \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}}\, \alpha^{\mu}_{\mathrm{II}}]\, (\lg \gamma)_{\varkappa \mu}$$
$$+ \frac{1}{2} (\lg \gamma)_{\varkappa} \left[\left(\alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}} \frac{\partial\, \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}}}{\partial x^{\mu}} - \alpha^{\mu}_{\mathrm{II}} \frac{\partial\, \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}}}{\partial x^{\mu}} \right)^{*} + c_{\mathrm{II}}\, \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}} - c_{\mathrm{IV}}\, \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}} \right]$$
$$+ \frac{1}{2} [\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}} (\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}})_{\varkappa \mu} - \alpha^{\mu}_{\mathrm{II}} (\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}})_{\varkappa u}]$$
$$+ \frac{1}{2} [c_{\mathrm{II}} (\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}})_{\varkappa} - c_{\mathrm{IV}} (\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}})_{\varkappa}]$$
$$+ \frac{1}{2} \left[\alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}} \frac{\partial\, c_{\mathrm{II}}}{\partial x^{\mu}} - \alpha^{\mu}_{\mathrm{II}} \frac{\partial\, c_{\mathrm{IV}}}{\partial x_{\mu}} \right] = 0.$$

* Diese Klammer kann auch mit kovarianten Differentialquotienten $\alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}} (\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}})_{\mu} - \alpha^{\mu}_{\mathrm{II}} (\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}})_{\mu}$ geschrieben werden.

Die Faktoren von $f_{\varkappa}$ und $(\lg\gamma)_{\varkappa}$ verschwinden nach Gleichung (18_2); nach derselben Gleichung läßt sich die Summe der beiden letzten Glieder als $-\frac{1}{2}[\alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}})_{\mu}-\alpha^{\mu}_{\mathrm{II}}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}})_{\mu}]_{\varkappa}$ schreiben. Ferner ist der Faktor von $(\lg\gamma)_{\varkappa\mu}$ in $\varkappa$ und μ schief-symmetrisch; sein Produkt mit dem symmetrischen $(\lg\gamma)_{\varkappa\mu}$ verschwindet also bei der Summation über $\varkappa$ und μ. Also wird

$$\frac{1}{4}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}}\alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}}-\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}}\alpha^{\mu}_{\mathrm{II}})\frac{\partial f_{\varkappa}}{\partial x^{\mu}}+\frac{1}{2}[\alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}})_{\varkappa\mu}-\alpha^{\mu}_{\mathrm{II}}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}})_{\varkappa\mu}]$$

$$-\frac{1}{2}[\alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}})_{\mu}-\alpha^{\mu}_{\mathrm{II}}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}})_{\mu}]_{\varkappa}=0;$$

$$\frac{1}{4}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}}\alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}}-\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}}\alpha^{\mu}_{\mathrm{II}})\frac{\partial f_{\varkappa}}{\partial x^{\mu}}+\frac{1}{2}[\alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}})_{\varkappa\mu}-\alpha^{\mu}_{\mathrm{II}}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}})_{\varkappa\mu}]$$

$$-\frac{1}{2}[\alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}})_{\mu\varkappa}-\alpha^{\mu}_{\mathrm{II}}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}})_{\mu\varkappa}]-\frac{1}{2}[(\alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}})_{\varkappa}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}})_{\mu}-(\alpha^{\mu}_{\mathrm{II}})_{\varkappa}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}})_{\mu}]=0.$$

Das letzte Glied verschwindet natürlich; in den beiden mittleren läßt sich $(\alpha^{\varkappa}_{N})_{\varkappa\mu}-(\alpha^{\varkappa}_{N})_{\mu\varkappa}$ zu $\alpha^{\lambda}_{N}K_{\mu\lambda}$ zusammenfassen, worin $K_{\mu\lambda}$ der einmal verjüngte Riemannsche Krümmungstensor ist. Da nun die Summe aller Koeffizienten des symmetrischen $K_{\mu\lambda}$ wieder schiefsymmetrisch, nämlich $\frac{1}{2}[\alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}}\alpha^{\lambda}_{\mathrm{II}}-\alpha^{\mu}_{\mathrm{II}}\alpha^{\lambda}_{\mathrm{IV}}]$ ist, verschwinden auch die Mittelglieder, und es bleibt nur das erste übrig, das wegen der Schiefsymmetrie seines ersten Faktors auch geschrieben werden kann:

$$\frac{1}{8}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}}\alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}}-\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}}\alpha^{\mu}_{\mathrm{II}})\left(\frac{\partial f_{\varkappa}}{\partial x^{\mu}}-\frac{\partial f_{\mu}}{\partial x^{\varkappa}}\right)=0.$$

Die Rotation $\frac{\partial f_{\varkappa}}{\partial x^{\mu}}-\frac{\partial f_{\mu}}{\partial x^{\varkappa}}$ kann man abkürzend $f_{\varkappa\mu}$ schreiben und erhält

$$(\alpha_{\mathrm{II}}\alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}}-\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}}\alpha^{\mu}_{\mathrm{II}})f_{\varkappa\mu}=0. \tag{25}$$

Ganz entsprechend gestaltet man die vierte Gleichung aus (12_0) um zu

$$(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{III}}\alpha^{\mu}_{\mathrm{I}}-\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{I}}\alpha^{\mu}_{\mathrm{III}})f_{\varkappa\mu}=0. \tag{26}$$

Die erste und die zweite Gleichung dieser Gruppe aber schreibt man nach Ersatz der β aus (13) und der b aus (24) und Division durch γ:

$$\left.\begin{aligned}\alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}}\frac{\partial a_{\mathrm{I}}}{\partial x^{\mu}}-\alpha^{\mu}_{\mathrm{II}}\frac{\partial a_{\mathrm{III}}}{\partial x^{\mu}}+(a_{\mathrm{IV}}-c_{\mathrm{IV}})a_{\mathrm{I}}+(c_{\mathrm{II}}-a_{\mathrm{II}})a_{\mathrm{III}}&=\frac{1}{\gamma}Q_{+},\\ \alpha^{\mu}_{\mathrm{I}}\frac{\partial a_{\mathrm{IV}}}{\partial x^{\mu}}-\alpha^{\mu}_{\mathrm{III}}\frac{\partial a_{\mathrm{II}}}{\partial x^{\mu}}+(a_{\mathrm{I}}-c_{\mathrm{I}})a_{\mathrm{IV}}+(c_{\mathrm{III}}-a_{\mathrm{III}})a_{\mathrm{II}}&=\frac{1}{\gamma}Q_{-}.\end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Nach Subtraktion erhält man

$$\frac{1}{\gamma}(Q_+ - Q_-) = \alpha^u_{\mathrm{IV}} \frac{\partial a_{\mathrm{I}}}{\partial x^u} + \alpha^u_{\mathrm{III}} \frac{\partial a_{\mathrm{II}}}{\partial x^u} - \alpha^u_{\mathrm{II}} \frac{\partial a_{\mathrm{III}}}{\partial x^u} - \alpha^u_{\mathrm{I}} \frac{\partial a_{\mathrm{IV}}}{\partial x^u} + c_{\mathrm{I}} a_{\mathrm{IV}} + c_{\mathrm{II}} a_{\mathrm{III}} - c_{\mathrm{III}} a_{\mathrm{II}} - c_{\mathrm{IV}} a_{\mathrm{I}}.$$

Hierin sind die Werte der a aus (23) einzusetzen:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\gamma}(Q_+ - Q_-) = {} & \alpha^u_{\mathrm{IV}} \frac{\partial}{\partial x^u}\left[\frac{1}{4}\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}} f_\varkappa + \frac{1}{2}\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}} (\lg\gamma)_\varkappa + \frac{1}{2}(\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}})_\varkappa + \frac{1}{2} c_{\mathrm{I}}\right] \\
& + \alpha^u_{\mathrm{III}} \frac{\partial}{\partial x^u}\left[\frac{1}{4}\alpha^\varkappa_{\mathrm{II}} f_\varkappa + \frac{1}{2}\alpha^\varkappa_{\mathrm{II}} (\lg\gamma)_\varkappa + \frac{1}{2}(\alpha^\varkappa_{\mathrm{II}})_\varkappa + \frac{1}{2} c_{\mathrm{II}}\right] \\
& - \alpha^u_{\mathrm{II}} \frac{\partial}{\partial x^u}\left[\frac{1}{4}\alpha^\varkappa_{\mathrm{III}} f_\varkappa + \frac{1}{2}\alpha^\varkappa_{\mathrm{III}} (\lg\gamma)_\varkappa + \frac{1}{2}(\alpha^\varkappa_{\mathrm{III}})_\varkappa + \frac{1}{2} c_{\mathrm{III}}\right] \\
& - \alpha^u_{\mathrm{I}} \frac{\partial}{\partial x^u}\left[\frac{1}{4}\alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}} f_\varkappa + \frac{1}{2}\alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}} (\lg\gamma)_\varkappa + \frac{1}{2}(\alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}})_\varkappa + \frac{1}{2} c_{\mathrm{IV}}\right] \\
& + c_{\mathrm{I}}\left[\frac{1}{4}\alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}} f_\varkappa + \frac{1}{2}\alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}} (\lg\gamma)_\varkappa + \frac{1}{2}(\alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}})_\varkappa + \frac{1}{2} c_{\mathrm{IV}}\right] \\
& + c_{\mathrm{I}}\left[\frac{1}{4}\alpha^\varkappa_{\mathrm{III}} f_\varkappa + \frac{1}{2}\alpha^\varkappa_{\mathrm{III}} (\lg\gamma)_\varkappa + \frac{1}{2}(\alpha^\varkappa_{\mathrm{III}})_\varkappa + \frac{1}{2} c_{\mathrm{III}}\right] \\
& - c_{\mathrm{III}}\left[\frac{1}{4}\alpha^\varkappa_{\mathrm{II}} f_\varkappa + \frac{1}{2}\alpha^\varkappa_{\mathrm{II}} (\lg\gamma)_\varkappa + \frac{1}{2}(\alpha^\varkappa_{\mathrm{II}})_\varkappa + \frac{1}{2} c_{\mathrm{II}}\right] \\
& - c_{\mathrm{IV}}\left[\frac{1}{4}\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}} f_\varkappa + \frac{1}{2}\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}} (\lg\gamma)_\varkappa + \frac{1}{2}(\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}})_\varkappa + \frac{1}{2} c_{\mathrm{I}}\right] \\
= {} & \frac{1}{4}\left[(\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}}\alpha^u_{\mathrm{IV}} - \alpha^u_{\mathrm{I}}\alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}}) + (\alpha^\varkappa_{\mathrm{II}}\alpha^u_{\mathrm{III}} - \alpha^u_{\mathrm{II}}\alpha^\varkappa_{\mathrm{III}})\right] \frac{\partial f_\varkappa}{\partial x^u} \\
& + \left[\frac{1}{4} f_\varkappa + \frac{1}{2}(\lg\gamma)_\varkappa\right]\left[\left(\alpha^u_{\mathrm{IV}} \frac{\partial \alpha^\varkappa_{\mathrm{I}}}{\partial x^u} - \alpha^u_{\mathrm{I}} \frac{\partial \alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}}}{\partial x^u}\right)\right. \\
& \left. + \left(\alpha^u_{\mathrm{III}} \frac{\partial \alpha^\varkappa_{\mathrm{II}}}{\partial x^u} - \alpha^u_{\mathrm{II}} \frac{\partial \alpha^\varkappa_{\mathrm{III}}}{\partial x^u}\right) + c_{\mathrm{I}}\alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}} + c_{\mathrm{II}}\alpha^\varkappa_{\mathrm{III}} - c_{\mathrm{III}}\alpha^\varkappa_{\mathrm{II}} - c_{\mathrm{IV}}\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}}\right] \\
& + \frac{1}{2}\left[(\alpha^u_{\mathrm{IV}}\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}} - \alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}}\alpha^u_{\mathrm{I}}) + (\alpha^u_{\mathrm{III}}\alpha^\varkappa_{\mathrm{II}} - \alpha^\varkappa_{\mathrm{III}}\alpha^u_{\mathrm{II}})\right](\lg\gamma)_{\varkappa u} \\
& + \frac{1}{2}\left[\alpha^u_{\mathrm{IV}}(\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}})_{\varkappa u} + \alpha^u_{\mathrm{III}}(\alpha^\varkappa_{\mathrm{II}})_{\varkappa u} - \alpha^u_{\mathrm{II}}(\alpha^\varkappa_{\mathrm{III}})_{\varkappa u} - \alpha^u_{\mathrm{I}}(\alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}})_{\varkappa u}\right] \\
& + \frac{1}{2}\left[\alpha^u_{\mathrm{IV}} \frac{\partial c_{\mathrm{I}}}{\partial x^u} + \alpha^u_{\mathrm{III}} \frac{\partial c_{\mathrm{II}}}{\partial x^u} - \alpha^u_{\mathrm{II}} \frac{\partial c_{\mathrm{III}}}{\partial x^u} - \alpha^u_{\mathrm{I}} \frac{\partial c_{\mathrm{IV}}}{\partial x^u}\right] \\
& + \frac{1}{2}\left[(\alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}})_\varkappa c_{\mathrm{I}} + (\alpha^\varkappa_{\mathrm{III}})_\varkappa c_{\mathrm{II}} - (\alpha^\varkappa_{\mathrm{II}})_\varkappa c_{\mathrm{III}} - (\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}})_\varkappa c_{\mathrm{IV}}\right].
\end{aligned}$$

Die beiden letzten Summanden lassen sich zu $\frac{1}{2}[c_{\mathrm{I}}\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}} + c_{\mathrm{II}}\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{III}} - c_{\mathrm{III}}\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}} - c_{\mathrm{IV}}\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{I}}]_{\varkappa}$ zusammenfassen, und nach der (veränderten!) Gleichung (21) ist

$$c_{\mathrm{I}}\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}} + c_{\mathrm{II}}\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{III}} - c_{\mathrm{III}}\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}} - c_{\mathrm{IV}}\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{I}}$$
$$= \alpha^{\mu}_{\mathrm{I}}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}})_{\mu} - \alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{I}})_{\mu} + \alpha^{\mu}_{\mathrm{II}}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{III}})_{\mu} - \alpha^{\mu}_{\mathrm{III}}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}})_{\mu} + \frac{1}{\gamma}(\varepsilon_{+}\varphi^{\varkappa}_{+} - \varepsilon_{-}\varphi^{\varkappa}_{-}).$$

Dies hat man auch in den Koeffizienten von $\frac{1}{4}f_{\varkappa} + \frac{1}{2}(\lg\gamma)_{\varkappa}$ einzusetzen. So erhält man, da das Glied mit $(\lg\gamma)_{\varkappa\mu}$ auch hier verschwindet:

$$\begin{aligned}\frac{1}{\gamma}(Q_{+} - Q_{-}) = {} & \frac{1}{4}[(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{I}}\alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}} - \alpha^{\mu}_{\mathrm{I}}\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}}) + (\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}}\alpha^{\mu}_{\mathrm{III}} - \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{III}}\alpha^{\mu}_{\mathrm{II}})]\frac{\partial f_{\varkappa}}{\partial x^{\mu}} \\ & + \left[\frac{1}{4}f_{\varkappa} + \frac{1}{2}(\lg\gamma)_{\varkappa}\right]\cdot\frac{1}{\gamma}(\varepsilon_{+}\varphi^{\varkappa}_{+} - \varepsilon_{-}\varphi^{\varkappa}_{-}) \\ & + \frac{1}{2}[\alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{I}})_{\varkappa\mu} + \alpha^{\mu}_{\mathrm{III}}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}})_{\varkappa\mu} - \alpha^{\mu}_{\mathrm{II}}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{III}})_{\varkappa\mu} - \alpha^{\mu}_{\mathrm{I}}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}})_{\varkappa\mu}] \\ & + \frac{1}{2}[\alpha^{\mu}_{\mathrm{I}}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}})_{\mu} + \alpha^{\mu}_{\mathrm{II}}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{III}})_{\mu} - \alpha^{\mu}_{\mathrm{III}}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}})_{\mu} - \alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}}(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{I}})_{\mu}]_{\varkappa} \\ & - \frac{1}{2}\left[\frac{1}{\gamma}(\varepsilon_{+}\varphi^{\varkappa}_{+} - \varepsilon_{-}\varphi^{\varkappa}_{-})\right]_{\varkappa}.\end{aligned}$$

Wie in der Ableitung der Gleichung (25) heben sich die beiden vorletzten Klammern gegenseitig auf, und die Differentiation von $\frac{1}{\gamma}$ nach $x^{\varkappa}$ im letzten Ausdruck bringt das Glied mit $\frac{1}{2}(\lg\gamma)_{\varkappa}$ im zweiten zum Verschwinden; nach Einführung von $f_{\varkappa\mu}$ wird so:

$$\begin{aligned}Q_{+} - Q_{-} = {} & \frac{\gamma}{8}[(\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{I}}\alpha^{\mu}_{\mathrm{IV}} - \alpha^{\mu}_{\mathrm{I}}\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{IV}}) + (\alpha^{\varkappa}_{\mathrm{II}}\alpha^{\mu}_{\mathrm{III}} - \alpha^{\varkappa}_{\mathrm{III}}\alpha^{\mu}_{\mathrm{II}})]f_{\varkappa\mu} \\ & + \frac{1}{4}f_{\varkappa}(\varepsilon_{+}\varphi^{\varkappa}_{+} - \varepsilon_{-}\varphi^{\varkappa}_{-}) + \frac{1}{2}(\varepsilon_{+}\varphi^{\varkappa}_{+} - \varepsilon_{-}\varphi^{\varkappa}_{-})_{\varkappa}. \qquad (28)\end{aligned}$$

In dieser Gleichung darf der die Rotation $f_{\varkappa\mu}$ enthaltende Ausdruck im allgemeinen, d. h. bei beliebig vorgegebenem $f_{\varkappa\mu}$-Feld, nicht verschwinden. Das hängt mit dem zu diesem Sechservektor gehörigen Skalaren

$$f^{2} = g^{\varkappa\lambda}g^{\mu\nu}f_{\varkappa\mu}f_{\lambda\nu} = \frac{1}{2}(g^{\varkappa\lambda}g^{\mu\nu} - g^{\varkappa\nu}g^{\mu\lambda})f_{\varkappa\mu}f_{\lambda\nu}$$

und

$$ff^* = 4\sqrt{g^{-1}}\,(f_{01}f_{23}+f_{02}f_{31}+f_{03}f_{12}) = \gamma^2|\alpha|\cdot(f_{01}f_{23}+f_{02}f_{31}+f_{03}f_{12})$$

zusammen Wenn unter $\alpha^{\varkappa\mu}_{MN}$ der Ausdruck $\alpha^{\varkappa}_{M}\alpha^{\mu}_{N} - \alpha^{\varkappa}_{N}\alpha^{\mu}_{M}$ verstanden wird, ist

$$g^{\varkappa\lambda}g^{\mu\nu} - g^{\varkappa\nu}g^{\mu\lambda}$$
$$= \frac{1}{4}\gamma^2\,[-\alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{I\,II}}\alpha^{\lambda\nu}_{\mathrm{IV\,III}} - \alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{I\,III}}\alpha^{\lambda\nu}_{\mathrm{IV\,II}} + \alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{I\,IV}}\alpha^{\lambda\nu}_{\mathrm{IV\,I}} + \alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{II\,III}}\alpha^{\lambda\nu}_{\mathrm{III\,II}}$$
$$- \alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{IV\,II}}\alpha^{\lambda\nu}_{\mathrm{I\,III}} - \alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{IV\,III}}\alpha^{\lambda\nu}_{\mathrm{I\,II}}]$$

nach Gleichung (14), also

$$f^2 = \frac{1}{8}\gamma^2\,[\alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{I\,II}}\alpha^{\lambda\nu}_{\mathrm{III\,IV}} + \alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{I\,III}}\alpha^{\lambda\nu}_{\mathrm{II\,IV}} - \alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{I\,IV}}\alpha^{\lambda\nu}_{\mathrm{I\,IV}} - \alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{II\,III}}\alpha^{\lambda\nu}_{\mathrm{II\,III}}$$
$$+ \alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{II\,IV}}\alpha^{\lambda\nu}_{\mathrm{I\,III}} + \alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{III\,IV}}\alpha^{\lambda\nu}_{\mathrm{I\,II}}].$$

Die Determinante $|\alpha|$ der $\alpha^{\varkappa}_{M}$ kann durch die zweireihigen Unterdeterminanten $\alpha^{\varkappa\mu}_{MN}$ ausgedrückt werden, z. B.

$$|\alpha| = \alpha^{01}_{\mathrm{I\,II}}\alpha^{23}_{\mathrm{III\,IV}} + \alpha^{01}_{\mathrm{I\,III}}\alpha^{23}_{\mathrm{IV\,II}} + \alpha^{01}_{\mathrm{I\,IV}}\alpha^{23}_{\mathrm{II\,III}} + \alpha^{01}_{\mathrm{II\,III}}\alpha^{23}_{\mathrm{I\,IV}} + \alpha^{01}_{\mathrm{IV\,II}}\alpha^{23}_{\mathrm{I\,III}} + \alpha^{01}_{\mathrm{III\,IV}}\alpha^{23}_{\mathrm{I\,II}},$$

also ist

$$ff^* = \gamma^2\,[\alpha^{01}_{\mathrm{I\,II}}\alpha^{23}_{\mathrm{III\,IV}} - \alpha^{01}_{\mathrm{I\,III}}\alpha^{23}_{\mathrm{II\,IV}} + \alpha^{01}_{\mathrm{I\,IV}}\alpha^{23}_{\mathrm{II\,III}} + \alpha^{01}_{\mathrm{II\,III}}\alpha^{23}_{\mathrm{I\,IV}} - \alpha^{01}_{\mathrm{II\,IV}}\alpha^{23}_{\mathrm{I\,III}}$$
$$+ \alpha^{01}_{\mathrm{III\,IV}}\alpha^{23}_{\mathrm{I\,II}}]\,(f_{01}f_{23} + f_{02}f_{31} + f_{03}f_{12}).$$

Die oberen Zeiger müssen eine gerade Permutation von 0 1 2 3 sein. Dafür kann man auch schreiben

$$ff^* = \frac{1}{8}\gamma^2\,[\alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{I\,II}}\alpha^{\lambda\nu}_{\mathrm{III\,IV}} - \alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{I\,III}}\alpha^{\lambda\nu}_{\mathrm{II\,IV}} + \alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{I\,IV}}\alpha^{\lambda\nu}_{\mathrm{II\,III}} + \alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{II\,III}}\alpha^{\lambda\nu}_{\mathrm{I\,IV}}$$
$$- \alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{II\,IV}}\alpha^{\lambda\nu}_{\mathrm{I\,III}} + \alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{III\,IV}}\alpha^{\lambda\nu}_{\mathrm{I\,II}}]\,f_{\varkappa\mu}f_{\lambda\nu}.$$

Hier ist über alle $\varkappa\,\lambda\,\mu\,\nu$ zu summieren, auch wenn sie — alle oder nur zum Teil — einander gleich sind; denn in diesem Falle verschwindet die eckige Klammer identisch. Der Nenner 8 kommt so zustande: Oben stand eine nicht verschwindende Permutation der $\varkappa\,\lambda\,\mu\,\nu$, nämlich 0 2 1 3, die verschieden sein müssen, wenn die Klammer nicht verschwinden soll. Solcher Permutationen gibt es aber $4! = 24$. Da in der runden Klammer nur drei Produkte $f_{\varkappa\mu}f_{\lambda\nu}$ standen, ergibt sich der Nenner 8. Durch Subtraktion folgt:

$$ff^* - f^2 = \frac{1}{8}\gamma^2\,[2\,\alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{I\,III}}\alpha^{\lambda\nu}_{\mathrm{IV\,II}} + (\alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{I\,IV}} + \alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{II\,III}})(\alpha^{\lambda\nu}_{\mathrm{I\,IV}} + \alpha^{\lambda\nu}_{\mathrm{II\,III}})$$
$$+ 2\,\alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{IV\,II}}\alpha^{\lambda\nu}_{\mathrm{I\,III}}]\,f_{\varkappa\mu}f_{\lambda\nu}$$
$$= \frac{1}{2}\gamma^2\,(\alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{I\,III}}f_{\varkappa\mu})\cdot(\alpha^{\lambda\nu}_{\mathrm{IV\,II}}f_{\lambda\nu}) + \frac{1}{8}\gamma^2\,[(\alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{I\,IV}} + \alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{II\,III}})f_{\varkappa\mu}]^2.$$

Da nun nach Gleichung (25) und (26) $\alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{I\,III}} f_{\varkappa\mu}$ und $\alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{IV\,II}} f_{\varkappa\mu}$ verschwinden, ist

$$ff^* - f^2 = \frac{1}{8}\gamma^2 [(\alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{I\,IV}} + \alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{II\,III}}) f_{\varkappa\mu}]^2$$

oder

$$(\alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{I\,IV}} + \alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{II\,III}}) f_{\varkappa\mu} = \frac{1}{\gamma}\sqrt{8(ff^* - f^2)}.$$

Da diese Größe skalarer Natur ist, ist sie durch das $f_{\varkappa\mu}$-Feld vorgegeben und kann durch keinerlei Koordinatentransformation zum Verschwinden gebracht werden. Sie bringt den Spineffekt hervor, der also immer vorhanden ist, wenn nicht zufällig einmal $ff^* = f^2$ sein sollte, was natürlich z. B. der Fall wäre, wenn gar kein $f_{\varkappa\mu}$-Feld besteht. Wohl aber kann man den Gleichungen (25) und (26) bei Erhaltung der Gleichungen (14) durch Koordinatentransformationen genügen, was noch zwei Bedingungsgleichungen für die $\alpha^{\varkappa}_{M}$ einschließt, so daß mit den Gleichungen (14) und (16) jetzt gerade 16 Gleichungen für die 16 $\alpha^{\varkappa}_{M}$ sich ergeben und nur noch der Eichskalar γ willkürlich bleibt. Die Koordinatentransformationen entsprechen den räumlichen Drehungen, die im § 1 anzuwenden waren.

Setzt man den Wert von $(\alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{I\,IV}} + \alpha^{\varkappa\mu}_{\mathrm{II\,III}}) f_{\varkappa\mu}$ in Gleichung (28) ein, so erhält man

$$Q_+ - Q_- = \sqrt{\frac{1}{8}(ff^* - f^2)} + \frac{1}{4} f_\varkappa (\varepsilon_+ \varphi^\varkappa_+ - \varepsilon_- \varphi^\varkappa_-) + \frac{1}{2}(\varepsilon_+ \varphi^\varkappa_+ - \varepsilon_- \varphi^\varkappa_-)_\varkappa . \tag{29}$$

Wegen der Unbestimmtheit des Vorzeichens der Quadratwurzel kann diese Differenz zwei Werte haben, die aber wegen der übrigen Glieder nicht einfach in einer Vertauschung von Q_+ mit Q_- bestehen. Das würde nur dann der Fall sein, wenn man es ablehnt, $\varepsilon_- \varphi^\varkappa_-$ als verschieden von $\varepsilon_+ \varphi^\varkappa_+$ anzusehen. Infolgedessen bedeutet die Gleichung (29), wenn man die Aufspaltung von $\varepsilon\varphi^\varkappa$ zuläßt, eine vierfache Aufspaltung von Q. Über deren Bedeutung wird aber erst zu reden sein, wenn auch durch Addition der Gleichungen (27) der Wert von $Q_+ + Q_-$ ermittelt ist.

Diese Addition liefert nach Ersatz der a aus (23):

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{\gamma}(Q_+ + Q_-) = {} & \alpha_{\mathrm{IV}}^{u} \frac{\partial}{\partial x^u}\left[\frac{1}{4}\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa} f_\varkappa + \frac{1}{2}\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa}(\lg\gamma)_\varkappa + \frac{1}{2}(\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa})_\varkappa + \frac{1}{2}c_{\mathrm{I}}\right] \\
& - \alpha_{\mathrm{III}}^{u} \frac{\partial}{\partial x^u}\left[\frac{1}{4}\alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa} f_\varkappa + \frac{1}{2}\alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa}(\lg\gamma)_\varkappa + \frac{1}{2}(\alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa})_\varkappa + \frac{1}{2}c_{\mathrm{II}}\right] \\
& - \alpha_{\mathrm{II}}^{u} \frac{\partial}{\partial x^u}\left[\frac{1}{4}\alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa} f_\varkappa + \frac{1}{2}\alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa}(\lg\gamma)_\varkappa + \frac{1}{2}(\alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa})_\varkappa + \frac{1}{2}c_{\mathrm{III}}\right] \\
& + \alpha_{\mathrm{I}}^{u} \frac{\partial}{\partial x^u}\left[\frac{1}{4}\alpha_{\mathrm{IV}}^{u} f_\varkappa + \frac{1}{2}\alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa}(\lg\gamma)_\varkappa + \frac{1}{2}(\alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa})_\varkappa + \frac{1}{2}c_{\mathrm{IV}}\right] \\
& + \left[\frac{1}{4}\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa} f_\varkappa + \frac{1}{2}\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa}(\lg\gamma)_\varkappa + \frac{1}{2}(\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa})_\varkappa + \frac{1}{2}c_{\mathrm{I}}\right] \\
& \times \left[\frac{1}{4}\alpha_{\mathrm{IV}}^{u} f_\mu + \frac{1}{2}\alpha_{\mathrm{IV}}^{u}(\lg\gamma)_\mu + \frac{1}{2}(\alpha_{\mathrm{IV}}^{u})_\mu - \frac{1}{2}c_{\mathrm{IV}}\right] \\
& + \left[\frac{1}{4}\alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa} f_\varkappa + \frac{1}{2}\alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa}(\lg\gamma)_\varkappa + \frac{1}{2}(\alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa})_\varkappa + \frac{1}{2}c_{\mathrm{IV}}\right] \\
& \times \left[\frac{1}{4}\alpha_{\mathrm{I}}^{u} f_\mu + \frac{1}{2}\alpha_{\mathrm{I}}^{u}(\lg\gamma)_\mu + \frac{1}{2}(\alpha_{\mathrm{I}}^{u})_\mu - \frac{1}{2}c_{\mathrm{I}}\right] \\
& - \left[\frac{1}{4}\alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa} f_\varkappa + \frac{1}{2}\alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa}(\lg\gamma)_\varkappa + \frac{1}{2}(\alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa})_\varkappa + \frac{1}{2}c_{\mathrm{II}}\right] \\
& \times \left[\frac{1}{4}\alpha_{\mathrm{III}}^{u} f_\mu + \frac{1}{2}\alpha_{\mathrm{III}}^{u}(\lg\gamma)_\mu + \frac{1}{2}(\alpha_{\mathrm{III}}^{u})_\mu - \frac{1}{2}c_{\mathrm{III}}\right] \\
& - \left[\frac{1}{4}\alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa} f_\varkappa + \frac{1}{2}\alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa}(\lg\gamma)_\varkappa + \frac{1}{2}(\alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa})_\varkappa + \frac{1}{2}c_{\mathrm{III}}\right] \\
& \times \left[\frac{1}{4}\alpha_{\mathrm{II}}^{u} f_\mu + \frac{1}{2}\alpha_{\mathrm{II}}^{u}(\lg\gamma)_\mu + \frac{1}{2}(\alpha_{\mathrm{II}}^{u})_\mu - \frac{1}{2}c_{\mathrm{II}}\right] \\
= {} & (\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa}\alpha_{\mathrm{IV}}^{u} - \alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa}\alpha_{\mathrm{III}}^{u} - \alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa}\alpha_{\mathrm{II}}^{u} + \alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa}\alpha_{\mathrm{I}}^{u})\left[\left(\frac{1}{4}f_\varkappa + \frac{1}{2}(\lg\gamma)_\varkappa\right)_\mu\right. \\
& \left. + \left(\frac{1}{4}f_\varkappa + \frac{1}{2}(\lg\gamma)_\varkappa\right)\left(\frac{1}{4}f_\mu + \frac{1}{2}(\lg\gamma)_\mu\right)\right] \\
& + \left[\frac{1}{4}f_\varkappa + \frac{1}{2}(\lg\gamma)_\varkappa\right][\alpha_{\mathrm{IV}}^{u}(\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa})_\mu - \alpha_{\mathrm{III}}^{u}(\alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa})_\mu \\
& \qquad - \alpha_{\mathrm{II}}^{u}(\alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa})_\mu + \alpha_{\mathrm{I}}^{u}(\alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa})_\mu \\
& + \alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa}(\alpha_{\mathrm{IV}}^{u})_\mu - \alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa}(\alpha_{\mathrm{III}}^{u})_\mu - \alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa}(\alpha_{\mathrm{II}}^{u})_\mu + \alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa}(\alpha_{\mathrm{I}}^{u})_\mu] \\
& + \frac{1}{2}[\alpha_{\mathrm{IV}}^{u}(\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa})_{\varkappa\mu} - \alpha_{\mathrm{III}}^{u}(\alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa})_{\varkappa\mu} - \alpha_{\mathrm{II}}^{u}(\alpha_{\mathrm{III}}^{\varkappa})_{\varkappa u} + \alpha_{\mathrm{I}}^{u}(\alpha_{\mathrm{IV}}^{\varkappa})_{\varkappa\mu}] \\
& + \frac{1}{2}[(\alpha_{\mathrm{I}}^{\varkappa})_\varkappa(\alpha_{\mathrm{IV}}^{u})_\mu - (\alpha_{\mathrm{II}}^{\varkappa})_\varkappa(\alpha_{\mathrm{III}}^{u})_\mu] \\
& + \frac{1}{2}\left[\alpha_{\mathrm{IV}}^{u}\frac{\partial c_{\mathrm{I}}}{\partial x^u} - \alpha_{\mathrm{III}}^{u}\frac{\partial c_{\mathrm{II}}}{\partial x^u} - \alpha_{\mathrm{II}}^{u}\frac{\partial c_{\mathrm{III}}}{\partial x^u} - \alpha_{\mathrm{I}}^{u}\frac{\partial c_{\mathrm{IV}}}{\partial x^u}\right] \\
& - \frac{1}{2}(c_{\mathrm{I}}c_{\mathrm{IV}} - c_{\mathrm{II}}c_{\mathrm{III}}).
\end{aligned}
$$

Der Faktor in der ersten Klammer ist $\frac{2}{\gamma} g^{\varkappa\mu}$, der Faktor von $\frac{1}{2} f_\varkappa + \frac{1}{2} (\lg \gamma)_\varkappa$ ist seine kovariante Ableitung nach x^μ, also $-\frac{2}{\gamma} g^{\varkappa\mu} (\lg \gamma)_\mu$. Ferner ist die zweite kovariante Ableitung dieser Größe, also

$$\frac{2}{\gamma} g^{\varkappa\mu} (\lg \gamma)_\varkappa (\lg \gamma)_\mu - \frac{2}{\gamma} g^{\varkappa\mu} (\lg \gamma)_{\varkappa\mu}$$

$$\begin{aligned}
&= \alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}} (\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}})_{\varkappa\mu} - \alpha^\mu_{\mathrm{III}} (\alpha^\varkappa_{\mathrm{II}})_{\varkappa\mu} - \alpha^\mu_{\mathrm{II}} (\alpha^\varkappa_{\mathrm{III}})_{\varkappa\mu} + \alpha^\mu_{\mathrm{I}} (\alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}})_{\varkappa\mu} + (\alpha^\mu_{\mathrm{IV}})_\varkappa (\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}})_\mu \\
&\quad - (\alpha^\mu_{\mathrm{III}})_\varkappa (\alpha^\varkappa_{\mathrm{II}})_\mu - (\alpha^\mu_{\mathrm{II}})_\varkappa (\alpha^\varkappa_{\mathrm{III}})_\mu + (\alpha^\mu_{\mathrm{I}})_\varkappa (\alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}})_\mu + (\alpha^\mu_{\mathrm{IV}})_\mu (\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}})_\varkappa - (\alpha^\mu_{\mathrm{III}})_\mu (\alpha^\varkappa_{\mathrm{II}})_\varkappa \\
&\quad - (\alpha^\mu_{\mathrm{II}})_\mu (\alpha^\varkappa_{\mathrm{III}})_\varkappa + (\alpha^\mu_{\mathrm{I}})_\mu (\alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}})_\varkappa + (\alpha^\mu_{\mathrm{IV}})_{\varkappa\mu} \alpha^\varkappa_{\mathrm{I}} - (\alpha^\mu_{\mathrm{III}})_{\varkappa\mu} \alpha^\varkappa_{\mathrm{II}} \\
&\quad - (\alpha^\mu_{\mathrm{II}})_{\varkappa\mu} \alpha^\varkappa_{\mathrm{III}} + (\alpha^\mu_{\mathrm{I}})_{\varkappa\mu} \alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}} \\
&= 2 [\alpha^\mu_{\mathrm{IV}} (\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}})_{\varkappa\mu} - \alpha^\mu_{\mathrm{III}} (\alpha^\varkappa_{\mathrm{II}})_{\varkappa\mu} - \alpha^\mu_{\mathrm{II}} (\alpha^\varkappa_{\mathrm{III}})_{\varkappa\mu} + \alpha^\mu_{\mathrm{I}} (\alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}})_{\varkappa\mu}] \\
&\quad - (\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}} \alpha^\mu_{\mathrm{IV}} - \alpha^\varkappa_{\mathrm{II}} \alpha^\mu_{\mathrm{III}} - \alpha^\varkappa_{\mathrm{III}} \alpha^\mu_{\mathrm{II}} + \alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}} \alpha^\mu_{\mathrm{I}}) K_{\varkappa\mu} \\
&\quad + 2 [(\alpha^\mu_{\mathrm{IV}})_\varkappa (\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}})_\mu - (\alpha^\mu_{\mathrm{III}})_\varkappa (\alpha^\varkappa_{\mathrm{II}})_\mu] + 2 [(\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}})_\varkappa (\alpha^\mu_{\mathrm{IV}})_\mu - (\alpha^\varkappa_{\mathrm{II}})_\varkappa (\alpha^\mu_{\mathrm{III}})_\mu].
\end{aligned}$$

Daraus ergibt sich

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{2} [\alpha^\mu_{\mathrm{IV}} (\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}})_{\varkappa\mu} - \alpha^\mu_{\mathrm{III}} (\alpha^\varkappa_{\mathrm{II}})_{\varkappa\mu} - \alpha^\mu_{\mathrm{II}} (\alpha^\varkappa_{\mathrm{III}})_{\varkappa\mu} + \alpha^\mu_{\mathrm{I}} (\alpha^\varkappa_{\mathrm{IV}})_{\varkappa\mu}] \\
&+ \frac{1}{2} [(\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}})_\varkappa (\alpha^\mu_{\mathrm{IV}})_\mu - (\alpha^\varkappa_{\mathrm{II}})_\varkappa (\alpha^\mu_{\mathrm{III}})_\mu] \\
&= \frac{1}{2\gamma} g^{\varkappa\mu} (\lg \gamma)_\varkappa (\lg \gamma)_\mu - \frac{1}{2\gamma} g^{\varkappa\mu} (\lg \gamma)_{\varkappa\mu} \\
&+ \frac{1}{4} \cdot \frac{2}{\gamma} g^{\varkappa\mu} K_{\varkappa\mu} - \frac{1}{2} [(\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}})_\mu (\alpha^\mu_{\mathrm{IV}})_\varkappa - (\alpha^\varkappa_{\mathrm{II}})_\mu (\alpha^\mu_{\mathrm{III}})_\varkappa].
\end{aligned}$$

Also wird

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\gamma} (Q_+ + Q_-) &= \frac{2}{\gamma} g^{\varkappa\mu} \left\{ \left[\frac{1}{4} f_{\varkappa\mu} + \frac{1}{2} (\lg \gamma)_{\varkappa\mu} \right] \right. \\
&\quad \left. + \left[\frac{1}{4} f_\varkappa + \frac{1}{2} (\lg \gamma)_\varkappa \right] \left[\frac{1}{4} f_\mu + \frac{1}{2} (\lg \gamma)_\mu \right] \right\} \\
&\quad - \frac{2}{\gamma} g^{\varkappa\mu} (\lg \gamma)_\mu \cdot \left[\frac{1}{4} f_\varkappa + \frac{1}{2} (\lg \gamma)_\varkappa \right] \\
&\quad + \frac{1}{2\gamma} g^{\varkappa\mu} (\lg \gamma)_\varkappa (\lg \gamma)_\mu - \frac{1}{2\gamma} g^{\varkappa\mu} (\lg \gamma)_{\varkappa\mu} + \frac{1}{2\gamma} g^{\varkappa\mu} K_{\varkappa\mu} \\
&\quad - \frac{1}{2} [(\alpha^\varkappa_{\mathrm{I}})_\mu (\alpha^\mu_{\mathrm{IV}})_\varkappa - (\alpha^\varkappa_{\mathrm{II}})_\mu (\alpha^\mu_{\mathrm{III}})_\varkappa] - \frac{1}{2} (c_{\mathrm{I}} c_{\mathrm{IV}} - c_{\mathrm{II}} c_{\mathrm{III}}) \\
&\quad + \frac{1}{2} [\alpha^\mu_{\mathrm{IV}} (c_{\mathrm{I}})_\mu - \alpha^\mu_{\mathrm{III}} (c_{\mathrm{II}})_\mu - \alpha^\mu_{\mathrm{II}} (c_{\mathrm{III}})_\mu + \alpha^\mu_{\mathrm{I}} (c_{\mathrm{IV}})_\mu]
\end{aligned}$$

und

$$\left.\begin{aligned} Q_+ + Q_- = {} & \frac{1}{2}\,\mathrm{Div}\, f + \frac{1}{2}\,\mathrm{Div\,Grad\,lg}\,\gamma \\ & + \frac{1}{8} f^\varkappa f_\varkappa + \frac{1}{2} K - \frac{\gamma}{2}\left[(\alpha_{\mathrm{I}}^\varkappa)_\mu\,(\alpha_{\mathrm{IV}}^\mu)_\varkappa - (\alpha_{\mathrm{II}}^\varkappa)_\mu\,(\alpha_{\mathrm{III}}^\mu)_\varkappa\right] \\ & + \frac{\gamma}{2}\left[\alpha_{\mathrm{IV}}^\mu\,(c_{\mathrm{I}})_\mu - \alpha_{\mathrm{III}}^\mu\,(c_{\mathrm{II}})_\mu - \alpha_{\mathrm{II}}^\mu\,(c_{\mathrm{III}})_\mu + \alpha_{\mathrm{I}}^\mu\,(c_{\mathrm{IV}})_\mu\right] \\ & - \frac{\gamma}{2}\,(c_{\mathrm{I}}\,c_{\mathrm{IV}} - c_{\mathrm{I}}\,c_{\mathrm{III}}). \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

Ob sich dieser Ausdruck durch Einsetzen der c-Werte aus der Gleichung (17) noch weiter vereinfachen läßt, möge dahingestellt bleiben. Es ist nicht unmöglich, aber für das Folgende unwesentlich. Durch Addition und Subtraktion der Gleichungen (29) und (30) erhält man dann (nach Division durch 2) die Werte von Q_+ und Q_- selbst. Dabei ist es zweckmäßig, von dem f (mit Ausnahme der Quadratwurzel) wieder zu den φ überzugehen. Man erhält

$$\left.\begin{aligned} Q_\pm = {} & \frac{1}{2}\,(\varepsilon_\pm \varphi_\pm^\varkappa)_\varkappa \\ & + \frac{1}{16}\,(\varepsilon_+ \varphi_+^\varkappa + \varepsilon_- \varphi_-^\varkappa)\left[(\varepsilon_+ \varphi_{\varkappa +} + \varepsilon_- \varphi_{\varkappa -}) \pm 2\,(\varepsilon_+ \varphi_{\varkappa +} - \varepsilon_- \varphi_{\varkappa -})\right] \\ & + \frac{1}{4}\,\mathrm{Div\,Grad\,lg}\,\gamma + \frac{1}{4} K - \frac{\gamma}{4}\left[(\alpha_{\mathrm{I}}^\varkappa)_\mu\,(\alpha_{\mathrm{IV}}^\mu)_\varkappa - (\alpha_{\mathrm{II}}^\varkappa)_\mu\,(\alpha_{\mathrm{III}}^\mu)_\varkappa\right] \\ & + \frac{\gamma}{4}\left[\alpha_{\mathrm{IV}}^\mu\,(c_{\mathrm{I}})_\mu - \alpha_{\mathrm{III}}^\mu\,(c_{\mathrm{II}})_\mu - \alpha_{\mathrm{II}}^\mu\,(c_{\mathrm{III}})_\mu + \alpha_{\mathrm{I}}^\mu\,(c_{\mathrm{IV}})_\mu\right] \\ & - \frac{\gamma}{4}\,(c_{\mathrm{I}}\,c_{\mathrm{IV}} - c_{\mathrm{II}}\,c_{\mathrm{III}}) \pm \sqrt{\frac{1}{32}\,(f f^* - f^2)}. \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

Über das letzte Glied, das den Spin hervorbringt, haben wir oben schon gesprochen: Wegen der Quadratwurzel ändert es sein Vorzeichen unabhängig von den übrigen Gliedern in $Q_+ - Q_-$ und bringt so eine vierfache Aufspaltung hervor. Da nun Q der Faktor von ψ in der Wellengleichung ist, der gewöhnlich, vom Spinglied abgesehen, mit der Masse proportional gesetzt wird, kann man, da in der Gleichung (31) die Mehrdeutigkeit nicht allein vom Spinglied hervorgebracht wird, die Zweiwertigkeit der übrigen Glieder als eine Zweiwertigkeit der Masse der Elementarteilchen deuten. Es wäre interessant, auf diese Weise den Massenunterschied der Protonen und Elektronen zu erklären. Voraussetzung dafür ist aber erstens, daß man sich mit der Aufspaltung des Potentialgliedes $\varepsilon\,\varphi^\varkappa$ befreundet, und zweitens, daß man annimmt, daß die Werte von Q sich gerade als konstant herausstellen; das ist von vornherein

noch gar nicht einzusehen *. Wohl aber erkennt man aus Gleichung (31), daß sämtliche Q-Werte verschwinden, wenn man das Gravitations- und elektromagnetische Feld ausschaltet; die Masse ist also auch ihrerseits als Erzeugnis des Feldes anzusehen.

Zusammenfassung.

Der Diracsche Gedankengang, die Wellengleichung zweiter Ordnung auf solche der ersten Ordnung zurückzuführen, hat sich auch durchführbar gezeigt, wenn man nur zwei Wellenfunktionen annimmt.

Dabei zeigt sich die Dimensionszahl der Raumzeitwelt als fest bestimmt.

Es ergibt sich die Möglichkeit, eine Aufspaltung schon in den Gliedern erster Ordnung, die als elektromagnetische Potentiale gedeutet werden, anzunehmen und damit eine weitere Aufspaltung des Absolutgliedes herbeizuführen, die vielleicht mit dem Massenunterschied der Protonen und Elektronen zusammenhängt.

Das Spinglied kommt mit voller Notwendigkeit heraus; die dadurch hervorgebrachte Aufspaltung ist von der eben erwähnten Massenaufspaltung unabhängig; d. h. es gibt Elementarteilchen von verschiedener Masse, die alle den Drall besitzen.

* Vielleicht könnte das durch Quantenregeln erzwungen werden, die bestimmte Eigenwerte vorschreiben.

Ramaneffekt und Wasserstoffspektrum.

Von **W. Finkelnburg** in Berlin.

(Eingegangen am 12. Oktober 1929.)

Es wird nachgewiesen, daß das Auftreten eines durch die Balmerlinien hervorgerufenen Ramaneffekts am Wasserstoff zwar nicht ganz unmöglich, aber sehr unwahrscheinlich ist, daß dagegen die Allen-Deodharsche Deutung von 80 Molekül-linien als Ramanlinien aus im einzelnen besprochenen Gründen unmöglich ist.

Vor einiger Zeit hat unter dem gleichen Titel Deodhar* in dieser Zeitschrift eine Arbeit erscheinen lassen, in der er, auf einer Notiz von Allen** fußend, einen Teil der Linien des Vielliniensprektrums des Wasserstoffs durch einen Ramaneffekt, stattfindend im erregten Gase selbst, erklären will. Da dieser Gedanke somit zum zweiten Male auftaucht, dürfte ein Eingehen auf die angeschnittene Frage nicht unnötig sein.

Allen ging von der Tatsache aus, daß in einer Wasserstoff-Entladungsröhre außer den H_2-Molekülen auch stets H-Atome miterregt werden, die mit ziemlicher Intensität die Balmerlinien des Atoms emittieren. Diese Atomstrahlung soll nun an den benachbarten H_2-Molekülen gestreut werden und Anlaß zu einem Ramaneffekt geben, als dessen Ergebnis beiderseits der Balmerlinien in jeweils gleichen Abständen von 130, 260, 390, 520 und 650 cm^{-1} Ramanlinien auftreten sollen, die als das Rotationsspektrum des H_2-Moleküls gedeutet werden. Nachdem Allen in der erwähnten Notiz einige derartige Linien angegeben hatte, hat nun Deodhar aus den neuen Messungen des Verfassers*** einige 80 Linien herausgesucht, die seiner Ansicht nach Allens Annahme außerordentlich bekräftigen.

Gegen Allens an sich interessante Hypothese und Deodhars ausführende Arbeit sprechen aber eine Reihe von schwerwiegenden Gründen, die im einzelnen besprochen werden sollen, und die sich gliedern in die Frage der Theorie des Ramaneffekts und der auftretenden Schwingungsdifferenzen, die Frage der Intensität und endlich die Frage der zahlenmäßigen Übereinstimmung.

Theoretisch und experimentell ist die Frage des Ramaneffekts an homöopolaren, zweiatomigen Gasen in letzter Zeit verschiedentlich untersucht worden. Dabei hat sich herausgestellt, daß auch bei diesen Gasen,

* D. B. Deodhar, ZS. f. Phys. **57**, 570, 1929.
** H. S. Allen, Nature **123**, 127, 1929.
*** W. Finkelnburg, ZS. f. Phys. **52**, 27, 1928.

die wegen des fehlenden Dipolmoments keine ultraroten Rotationsbanden besitzen, im Ramaneffekt Rotationsbanden auftreten, bei denen, wie die Theorie es fordert, jede zweite Linie ausfällt, so daß die Ramanlinien im Abstand von $4B$ aufeinander folgen, wobei $B = \frac{h}{8\pi^2 cJ}$ die bekannte Molekülkonstante ist. Rasetti* stellte nun aber — und zwar übereinstimmend in Theorie und Experiment — fest, daß die erste Ramanlinie von der erzeugenden Linie nicht den Abstand $4B$, sondern $6B$ hat, so daß die Abstände der Ramanlinien von der Primärlinie 6, 10, 14, 18, ... B betragen. In der Größe $B = \frac{h}{8\pi^2 cJ}$, ist noch als Variable das Trägheitsmoment des Moleküls (J) enthalten. Unter der vernünftigen Annahme, daß die Ramanstreuung an einem im Grundzustand ($J = 0{,}467 \cdot 10^{-40}$) befindlichen Molekül stattfindet, erhalten wir beim H_2-Molekül $B = 57{,}7\,\mathrm{cm}^{-1}$, und in der Tat sind beim Wasserstoff bei Quecksilberanregung Ramanlinien im Abstand $6B$ und $10B$ von der Primärlinie gefunden worden.

Allen und Deodhar legen nun ihren Rechnungen einen Wert $B = 33{,}3$ zugrunde, der dem ersten angeregten ($2\,^1S$) Zustand des Moleküls ($J = 0{,}828 \cdot 10^{-40}$) zugehört, und rechnen dann mit dem Werte $4B \sim 130\,\mathrm{cm}^{-1}$. Abgesehen davon, daß der Wert von B sehr genau bekannt ist und daher mit $4B = 133$ gerechnet werden müßte, ist nicht ganz klar, weshalb die streuenden Moleküle sich alle gerade im $2\,^1S$-Zustand befinden sollen. Ausschlaggebend aber ist, daß bei Allen und Deodhar auch die ersten Ramanlinien von der Primärlinie den Abstand $4B$ statt des erforderlichen $6B$ haben. Die angeführten Linien können also nicht das Rotationsspektrum des Wasserstoffmoleküls darstellen.

Der zweite wesentliche Einwand gegen die Allen-Deodharsche Theorie ist der viel zu geringe Intensitätsunterschied zwischen den die primären Lichtquellen darstellenden Balmerlinien und den angeblichen Ramanlinien. Die Erwiderung, daß dieses Intensitätsverhältnis wenigstens für die ersten Balmerlinien dasselbe sei, wie man es auf den Ramanaufnahmen fände, beruht auf einem Trugschluß. Bei den üblichen Raman-Versuchsanordnungen steht die primäre Lichtquelle nämlich so, daß ihr Licht nicht direkt auf die Platte gelangen kann, sondern nur der sehr geringe gestreute Teil, während in unserem Falle alles Licht direkt die

* F. Rasetti, Proc. Nat. Acad. **15**, 515, 1929.

Platte erreicht; der Intensitätsunterschied ist also tatsächlich ein wesentlich kleinerer, als sonst stets beobachtet. Diese vielfach geringere Primärintensität kann auch nur zu einem Teil ausgeglichen werden durch die äußerst geringe Entfernung der streuenden Moleküle von den strahlenden Atomen. Selbst wenn man aber aus diesem Grunde die Möglichkeit in Betracht zieht, daß die ersten, hellsten Balmerlinien H_α bis H_δ schwache Ramanlinien hervorriefen, so muß es doch als unmöglich bezeichnet werden, daß die selbst nur ganz schwach erscheinenden höheren Glieder der Balmerserie die Quelle gleichstarker Ramanlinien bilden sollen, wie Deodhar es annimmt. Schlagartig beleuchtet wird die Intensitätsfrage endlich noch durch die folgende Gegenüberstellung. Bei Anregung mit einer intensiven Quecksilberlampe sind bei O_2 und N_2 selbst bei hohem Druck (10 Atm.) 60 bis 120 Stunden Exposition nötig, um ihr Ramanspektrum zu erhalten. Wie soll da bei H_2 bei der wesentlich geringeren Anregung durch die Balmerlinien und der geringen Gasdichte in einer Entladungsröhre eine halbe Stunde genügen, um die Ramanlinien zu erhalten!

Ist so nachgewiesen worden, daß das Auftreten eines Ramanspektrums des Wasserstoffs, das theoretisch ganz anders aussehen müßte, auf dem gedachten Wege zum mindesten sehr unwahrscheinlich ist, so ist gegen Deodhars Arbeit selbst die schlechte zahlenmäßige Übereinstimmung anzuführen, die, auch wenn die Fragen der Theorie und der Intensität in günstigem Sinne entschieden wären, dennoch eine klare Widerlegung der Arbeit bedeutete.

Zur Prüfung der zahlenmäßigen Übereinstimmung wurden aus Deodhars Arbeit jeweils die gleichartigen Schwingungsdifferenzen herausgeschrieben, der Mittelwert gebildet, und aus den Abweichungen der Einzelwerte von diesem Mittelwert die durchschnittliche Abweichung berechnet, die ein gutes Maß der Genauigkeit darstellt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1; sie bringt in Spalte 1 die Zahl der Einzelwerte, aus

Tabelle 1.

Zahl der Einzelwerte	Mittelwert des Abstands von den Balmerlinien	Schwingungsdifferenzen $\Delta\nu$
	Balmerlinie	
19	$130{,}23 \pm 0{,}76\ \mathrm{cm}^{-1}$	$130{,}23\ \mathrm{cm}^{-1}$
18	$261{,}87 \pm 0{,}66$	131,64
17	$390{,}41 \pm 0{,}96$	128,54
16	$522{,}77 \pm 0{,}79$	132,36
10	$649{,}95 \pm 0{,}56$	127,18

denen der Mittelwert des Abstands von den Balmerlinien errechnet wurde, der in Spalte 2 mit der durchschnittlichen Abweichung angegeben ist; Spalte 3 bringt die durchschnittlichen Schwingungsdifferenzen $\Delta\nu$ der einzelnen Ramanlinien. Lehrt schon ein Blick auf diese, daß von äquidistanten Linien kaum gesprochen werden kann, so zeigt andererseits die durchschnittliche Abweichung von $\pm 0{,}75$, daß auch im einzelnen die Übereinstimmung eine viel schlechtere ist, als sie aus dem bekannten mittleren Fehler der Messungen berechnet werden kann. Die von Mecke und dem Verfasser durchgeführte Bandenanalyse des Viellinienspektrums* hat gezeigt, daß die angegebene Genauigkeit der schwachen Linien von $\pm$ 0,01 Å nicht übertrieben war. In der Gegend von 4000 Å entspricht einer Abweichung von 0,01 Å ein $\Delta\nu$ von 0,06 cm^{-1}; diesen Wert müßten wir also als durchschnittliche Abweichung auch in der Arbeit von Deodhar erwarten; tatsächlich ist diese aber zehnmal größer. Das bedeutet nichts anderes, als daß die Linien das Gesetz der Äquidistanz eben nicht befolgen, und die durchschnittliche Abweichung von 0,75 ist einfach ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß in einem Spektrum mit der Liniendichte 3,5/Å.-E. eine Linie in der Nähe eines willkürlich gewählten Schwingungszahlwertes liegt, was ein Versuch mit den gleichen Tabellen sofort bewies.

Durch die vorstehenden Ausführungen dürfte also klar bewiesen sein, daß den von Deodhar angeführten Linien eine Bedeutung als Ramanlinien nicht zukommt und ferner, daß mit allergrößter Wahrscheinlichkeit ein in der geschilderten Weise entstehender Ramaneffekt nicht auftreten kann, so daß die Linien des Viellinienspektrums des Wasserstoffs ohne Ausnahme als Bandenlinien des sichtbaren Molekülspektrums aufzufassen sind.

Berlin, Physikal.-chem. Institut der Universität, Oktober 1929.

* W. Finkelnburg und R. Mecke, ZS. f. Phys. **54**, 198 und 597, 1929.

Über die Anomalie des Wassers. II.

Von **Witold Jazyna (Jacyno)** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Juni 1929.)

Es wird eine einfache Erklärung der Wasseranomalie zwischen 0 und 4° C mit Hilfe der Annahme gegeben, daß bei 0° C und 760 mm Hg der Schmelzprozeß nicht völlig (nur etwa zu 98,3 %) beendet ist. Zwischen den Temperaturgrenzen von 0 bis 30° C entsteht noch ein Restschmelzprozeß (Emulsionserscheinung), in dem die übrigbleibenden, in der Flüssigkeit suspendierten Eiskristalle (etwa 1,7 %) zerstört werden.

Die Änderung der inneren Energie des Wassers von 0° C bis t° C bei konstantem Siededruck* p

$$q' = q - A\,p\,(\sigma_T - \sigma_{273}),$$

wobei q die sogenannte Flüssigkeitswärme und σ das spezifische Volumen des Wassers bedeuten, besteht aus einem potentiellen und einem kinetischen Teile.

Die Trennung dieser beiden Teile voneinander durch die Hilfsnahme einfacher monotoner Abhängigkeit vom Volumen in der van der Waalsschen Theorie ist unmöglich. Der verhältnismäßig hohe Normalsiedepunkt, das Zusammenziehen des Volumens bei der Erwärmung von 0 bis 4° C bei 1 Atm. (sogenannte Anomalie des Wassers) und andere Eigentümlichkeiten, die den einfachen klassischen Vorstellungen von den Zustands- bzw. Körpereigenschaften widersprechen, haben dazu geführt, diese Flüssigkeit als anomal zu bezeichnen. Die benannte Anomalie aber, sowie auch die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme und des Ausdehnungskoeffizienten des Eises, die von Osborne, Nernst, Scheel, Zakrzewski u. a. nachgewiesen wurden, lassen sich mit Hilfe der Annahme erklären, daß der Zerfall der Eiskristalle beim Schmelzen unter Normaldruck nicht bei 0° C, sondern bei einer etwas niedrigeren Temperatur (etwa -10° C) um einen merklichen Betrag ansteigt, und auch nicht bei 0° C, sondern wenigstens für 1 Atm. bei $t > 4$° C endigt**.

---

* Der Fall entspricht den technischen Betriebsanlagen, Dampfkesseln u. a. Falls die Heizung sich bei veränderlichem Druck vollzieht, muß man

$$q' = q_1 - A\int_{p_0}^{p} p\,dv = q_1 - A\,p_m\,(\sigma_t - \sigma_{273})$$

schreiben, wobei p_m einen mittleren Druck ($p_0 < p_m < p$) bedeutet und $q_1 \simeq q$ ist.

** Auf einen gewissen Zusammenhang dieser Vorstellung mit den neuen Callendarschen Ansichten hat mich auch etwas später (1929) R. Plank aufmerksam gemacht.

Nehmen wir für die innere Energie der Körper im flüssigen Zustand

$$U - U_0 = \pi_v + \pi_t + \zeta \tag{1}$$

an, wobei π_v die Lageenergie der Körperteilchen, π_t ihre kinetische Bahn- bzw. Rotationsenergie bezeichnen. Diese beiden Energieformen kann man thermodynamisch als potentielle betrachten. Die Lage- und Bahnenergie denken wir uns durch die Gleichung*

$$\pi_v = \pi_t \tag{2}$$

verbunden (vgl. Fig. 1). Also stellt der Energiebetrag

$$U - U_0 = 2\pi_v + \zeta, \tag{3}$$

wo ζ den Teil der gesamten kinetischen Energie bedeutet, die als Wärme erscheint, die innere thermodynamische Energie, dagegen U_0 die Null-

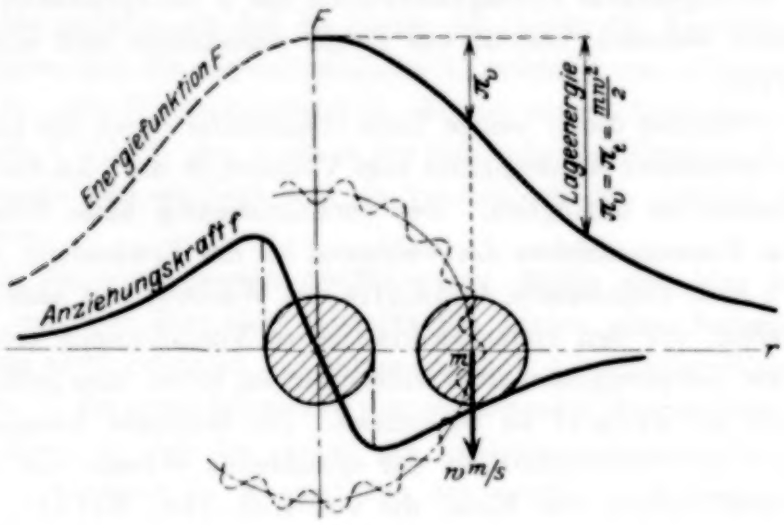


Fig. 1.

punktsenergie dar. Die innere absolute spezifische Wärme C_s (vgl. die vorstehende Mitteilung**, im folgenden mit I bezeichnet) hängt nur vom Molekulargewicht m ab. Also können wir für physikalische Prozesse in erster Annäherung setzen

$$\zeta = C_s T. \tag{4}$$

Für die innere Energie des Körpers im festen Zustand nehmen wir den Ausdruck

$$U - U_0 = \pi_m + C_s T \tag{5}$$

* Es ist überhaupt ein gewisser Zusammenhang zwischen π_v, π_t und ζ auf Grund des reziproken Theorems (ZS. f. Phys. **37**, 304, 1926) bedingt.

** ZS. f. Phys. **57**, 341, 1929.

an, wobei die innere potentielle Energie π_m, ja auch π_t und π_v bei Flüssigkeiten in Übereinstimmung mit dem reziproken Theorem von der „Temperaturenergie“ ξ abhängen muß. Hiermit können wir auch

$$\pi_m \backsim C_v T \backsim \tfrac{1}{2}(U - U_0) \tag{6}$$

setzen, falls wir die thermische Ausdehnung der festen Körper als Folge hauptsächlich der fortschreitenden Bewegung der Molekelzentren betrachten.

Beim Schmelzen verwandelt sich also die Schmelzwärme teilweise in die innere kinetische Bahnenergie π_t, teilweise in potentielle Energie π_v.

Wir führen die folgenden Bezeichnungen ein: η und η_0 die Eisgehalte in 1 kg H_2O bzw. bei t^0 C und 0^0 C beim Normaldruck, $\Delta\eta$ die Änderung von η bei der Änderung ΔT der Temperatur, $P_z s$ die Arbeit, die zur Zerstörung von 1 kg Eiskristall nötig ist, P_m einen Mittelwert des inneren Druckes im Intervall ΔT.

Falls wir noch mit $\Delta_0\sigma$ die beobachtete Volumenkontraktion beim Schmelzen, mit α_a den äußeren (beobachteten) und mit α_i den inneren Ausdehnungskoeffizienten des Wassers bezeichnen, erhalten wir angenähert

$$\left.\begin{aligned} \alpha_a &\backsim \frac{1}{\sigma}\frac{\Delta\sigma}{\Delta T}, \\ \Delta_0\sigma &\backsim 0{,}09\,.\,10^{-3}\,\mathrm{m}^3, \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

und für die Änderung der Teile π_v der inneren potentiellen Energie des Wassers

$$\Delta\pi_v \backsim A\,\Delta\eta_i\frac{P_z s_0}{\eta_0} + A\,P_m\left[\alpha_i + \alpha_a\left(\eta_{i-1} + \frac{\Delta\eta_i}{2}\right)\right]\sigma\,\Delta T, \tag{8}$$

wobei

$$\alpha_i \backsim \frac{\Delta_0\sigma}{\eta_0\sigma}\frac{\Delta\eta}{\Delta T} \tag{9}$$

und

$$s_0 = s\,\eta_0 \tag{10}$$

sind. Somit finden wir aus (8) für die Änderung des Eisgehalts

$$\Delta\eta_i \backsim \frac{\left[\frac{\Delta\pi_v}{A} - P_m\alpha_a\,\Delta T\,\sigma\left(\eta_{i-1} + \frac{\Delta\eta_i}{2}\right)\right]\eta_0}{P_z s_0 + P_m\Delta_0\sigma}, \tag{11}$$

wobei auf Grund der Gleichung (8) in I und obiger Gleichung (3) bei $p = \text{const}$

$$\Delta\pi_v = A\,n\,p_i\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT = \frac{1}{2}\left\{\left[C_p - C_v - Ap\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]dT - dU^i\right\} \tag{12}$$

und

$$dU^i = C_r\,dT = (C_z - C_\mu)\,dT$$

ist. Die innere relative spezifische Wärme C_r hat beim absoluten Nullpunkt den größten absoluten Betrag C_s (vgl. I). Bei einer Temperaturerhöhung bis zum Erreichen des idealen Gaszustandes strebt die innere relative spezifische Wärme dem Werte Null zu. Nehmen wir in erster Annäherung an, daß schon im flüssigen Zustand

$$C_r \backsimeq 0$$

ist, so folgt aus den vorstehenden Bedingungen

$$dU^i \backsimeq 0, \quad Ap\left(\frac{\partial v}{dT}\right)_p \backsimeq 0$$

und hiermit aus (12) für nicht zu hohe Drucke und Temperaturdifferenzen bei $\Delta T = 1$

$$\Delta \pi_v \backsimeq \frac{C_{p\eta} - C_s}{2}. \tag{13}$$

Weiter erhalten wir aus der Gleichung (11) für Wasser unter vorstehenden Bedingungen:

$$\Delta \eta_i = \frac{\left[\frac{1 - C_s}{2 A P_m} - \alpha_a \sigma \left(\eta_{i-1} + \frac{\Delta \eta_i}{2}\right)\right] \eta_0 \Delta T}{\frac{P_z}{P_m} s_0 + \Delta_0 \sigma}. \tag{14}$$

Der Zerstörungsprozeß kann nur in dem Zustand sein Ende finden, wo

$$\Delta \eta_i = 0 \quad \text{und} \quad \eta_i = 1$$

ist, folglich

$$\frac{1 - C_s}{2 A P_m} - \alpha_a \sigma = 0$$

oder

$$\alpha_a = \frac{1 - C_s}{2 A P_m \sigma}. \tag{15}$$

Nach den Versuchsdaten von Osborne, Scheel, Chappuis u. a. kann man den Ausdehnungskoeffizienten α_a im Temperaturintervall von 0 bis 30° C durch die folgende empirische Formel

$$\alpha_a = -0{,}0_4 616 + 0{,}0_4 158\, t - 0{,}0_6 1\, t^2 \tag{16}$$

darstellen.

Was nun die beiden Kräfte P_z und P_m betrifft, so können wir sie auf Grund der folgenden Überlegungen berechnen.

In der Fig. 2 ist ein Eiskristall vor (*a*) und nach (*b*) der Zerstörung sehr schematisch dargestellt. Die Arbeit $P_z s$ ist zur Zerstörung des Eiskristalls (*a*) nötig. Im Eiskristall sind die Einzelmolekeln teilweise durch die ungeheuer große atomare Anziehungskraft P_z miteinander ver-

bunden, teilweise befinden sie sich außerhalb der unmittelbaren Wirkungssphäre dieser Kraft und sind nur der Wirkung kleinerer molekularer Kräfte, die den sogenannten inneren Druck P_m ausüben, unmittelbar unterworfen. Beim Normalschmelzpunkt des Eises ist die Schmelzwärme nach Roth, Dickinson, Harker und Osborne $\lambda^* = 79{,}6$ cal. Sie ist nur zu einem Teil der ganzen Zerstörungsarbeit $A P_z s \eta_0$ verwendet.

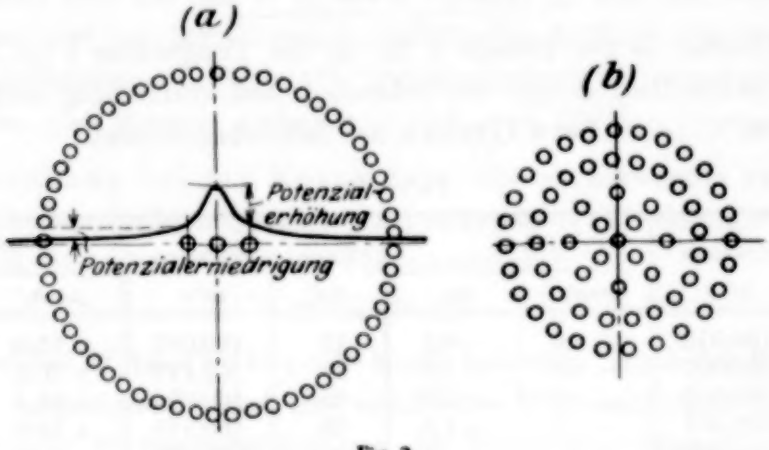


Fig. 2.

Der Restbetrag dieser Arbeit ist durch die Kontraktionsarbeit $P_m \Delta_0 \sigma$ kompensiert, d. h.

$$A P_z s \eta_0 = \lambda_0^* + A P_m \Delta_0 \sigma, \tag{17}$$

weil hier die äußere Arbeit vernachlässigt werden kann, und somit folgt

$$P_m = \frac{1}{\Delta_0 \sigma}\left(P_z s_0 - \frac{\lambda_0^*}{A}\right) \tag{17'}$$

Die zur Zerstörung des Eiskristallgitters (*a*) nötige Arbeit $P_z s$ läßt sich auf Grund der Annahme berechnen, die sich in Übereinstimmung mit den potentialtheoretischen Folgerungen durch die Ungleichung

$$A P_z s \gtrless \frac{\varrho}{3} \tag{18}$$

ausdrücken läßt, wobei ϱ die innere Verdampfungswärme bedeutet.

Bei $0^0\,C$ haben wir

$$\varrho = r - A p u \backsimeq 566 \text{ cal},$$

also auch

$$A P_z s_0 < 189,$$

weil $s_0 < s$ ist.

Wenn wir für die Zerstörungsarbeit $A P_z s_0 = 185$ cal annehmen, so erhalten wir aus (17')

$$P_m = \frac{10^3 \cdot 427}{0{,}09}(185 - 79{,}6) = 50\,000 \cdot 10^4 \text{ kg/m}^2.$$

Also folgt aus den Gleichungen (15) und (16)

$$t^2 - 158\,t + 3606 = 0, \tag{19}$$

weil auf Grund der Tabelle 2 in I für H_2O $C_s = 0{,}300$ ist, und daher

$$t_{\eta_i = 1} = 27{,}6^0\,\text{C}.$$

Aus der Formel (15) für α_a ergibt sich

$$\alpha_{\eta_i = 1} = 0{,}000\,299,$$

was unmittelbar in der Tabelle 1 für α_a der Temperatur $t \backsimeq 30^0$ C entspricht. Schließlich endigt der Schmelzprozeß vollständig erst bei etwa 28 bzw. 30^0 C (die obere Grenze des Schmelzgebietes).

Tabelle 1.

Temp. t^0 C	Volumen $10^5\,v$	$10^5\,\alpha_a$ „beob."	$10^5\,\alpha_a$ ber	Temp. t^0 C	Volumen $10^5\,v$	$10^5\,\alpha_a$ „beob."	$10^5\,\alpha_a$ ber.
0	100,013	− 7,0	− 6,2	15	100,087	+ 15,0	+ 15,3
1	100,007	− 5,0	− 4,6	20	100,177	+ 20,5	+ 21,5
2	100,003	− 3,0	− 3,0	25	100,294	+ 25,5	—
3	100,001	− 1,5	− 1,5	28	100,375	+ 28,5	—
4	100,000	0	0	29	100,404	+ 30,0	—
5	100,001	+ 1,5	+ 1,5	30	100,435	+ 31,0	32,2
10	100,027	+ 9,0	+ 8,6				

„beob.": berechnet nach Osborne, Scheel, Chappuis; vgl. auch B. M. Kojalowitsch, ZS. f. angew. Chem. **1**, 219, 1928 (russ.). — ber.: nach der Formel (16).

Tabelle 2. Der Eisprozentgehalt im Wasser beim Normaldruck zwischen 0 und 30^0 C.

t^0 C	η %	$\Delta\eta$ %	t^0 C	η %	$\Delta\eta$ %
0	98,3	0	5	98,9	$0{,}11_5$
1	$98{,}4_5$	0,14	10	99,0	$0{,}08_5$
2	98,6	0,13	15	99,4	0,06
3	98,7	$0{,}12_5$	20	99,8	0,04
4	98,8	0,12	29—30	100	0

Die Formel (14) lautet in differentialer Form

$$\frac{d\eta}{dt} = b + \eta f(t), \tag{20}$$

wobei

$$b \backsimeq 12\,\eta_0\,10^{-4} \quad \text{und} \quad f(t) \backsimeq \frac{\eta_0}{0{,}248}\,(t^2 - 158\,t + 616)\,10^{-7}$$

ist. Als allgemeinen Ausdruck für η haben wir aus (20):

$$\eta = e^{\int_0^t f(t)\,dt}\left(\eta_0 + b\int_0^t e^{-\int_0^t f(t)\,dt}\,dt\right). \tag{21}$$

Die Lösung dieser Integralgleichung auf graphisch-analytischem Wege ergibt unter der Bedingung, daß bei $t = 30^0\,\mathrm{C}$ $\eta = 1$ ist, für η_0

$$\eta_0 \backsimeq 0{,}983.$$

Die nach der Formel (14) berechneten Eisgehalte sind für das Temperaturintervall von 0 bis 29° C in der Tabelle 2 zusammengestellt. Es schmilzt also das Eis bei 0° C etwa zu 98,3 %, und der Restschmelzprozeß, der erst bei 30° C endigt vollständig, bedingt die beobachtete Volumenkontraktion von 0 bis 4° C und den äußerst kleinen Ausdehnungskoeffizienten des Wassers zwischen 4 und etwa 30° C.

Anmerkung bei der Korrektur. Es ist notwendig zu betonen, daß anstatt der fiktiven „Nullpunktenergie“ (U_0) vielmehr die Einführung des Begriffs „Materiewellenenergie“

$$U' = F(M)$$

nötig ist, wobei M die Newtonsche Masse bedeutet. Auch der Einfachheit halber ist vorausgesetzt, daß der spezifische Wärmeaufwand C_v bzw. die Atomenergie U' hauptsächlich von der Temperatur abhängt. Im allgemeinen aber kann man

$$C_v\,dT = (C_z - C_\mu)\,dT$$

als kein vollständiges Differential betrachten.

Leningrad, Technologisches Institut, Oktober 1928.

Die innere potentielle Energie und Ausdehnungskoeffizienten des Wassers. III.

Von **Witold Jazyna (Jacyno)** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. August 1929.)

Es werden 1. mit Hilfe der sogenannten Übergangszahl und den Callendarschen Daten für das kritische Gebiet die mittlere Flüssigkeitswärme zu 498 cal berechnet und 2. a) die Änderungen der inneren potentiellen Energie von 0° C bis zu verschiedenen Siedetemperaturen, b) des inneren Druckes von der oberen Grenze des Schmelzgebietes und c) des inneren bzw. wahren Ausdehnungskoeffizienten von 0° C bis zum kritischen Gebiet für Wasser bestimmt.

Im Anschluß an die in den vorstehenden Mitteilungen I und II† durchgeführte Betrachtungsweise können wir das kritische Gebiet auf Grund der Gleichung (3), II, dadurch charakterisieren, daß hier die Temperaturenergie ξ bis zu einem „kritischen" Betrag ansteigt. Dieser kritische Wert der Temperaturenergie muß der Ungleichung

$$\frac{\pi_k}{2} < \xi_k < \pi_k \tag{1}$$

genügen, wobei ξ_k keine Konstante ist, und zwar legen die Schwankungsgrenzen dieser Größe die Grenzen des kritischen Gebietes fest.

Setzen wir

$$\pi_k = n\,\xi_k, \tag{2}$$

wo die „Übergangszahl" n in die Grenzen

$$2 > n > 1$$

eingeschlossen ist, so ergibt sich aus (3), II, und (2)

$$U_k - U_0 = 2\,\pi_k + \xi_k = (2\,n + 1)\,\xi_k \tag{3}$$

oder auf Grund des ersten Hauptsatzes

$$(2\,n + 1)\,\xi_k = q^*_{0-273} + \lambda^*_0 + q_k - A\,p_k\,(\sigma_k - \sigma_0), \tag{4}$$

wobei $\lambda^*_0 = 79$ cal die Schmelzwärme des Eises bei 0° C unter dem kritischen Druck $p_k \cong 225$ Atm. ist, die äußere Arbeit $A\,p_k\,(\sigma_k - \sigma_0)$ unter gleichbleibendem Drucke p_k vom absoluten Nullpunkt bis zum kritischen Zustand etwa 11 cal beträgt und der thermodynamische Wärmeaufwand q^*_{0-273} bei diesem Prozeß sich auf Grund der Versuche über die spezifische Wärme des Eises von Dewar (im Gebiet etwa von 21 bis 195° abs.), Jackson (etwa von 195 bis 273° abs.) und Pollitzer (etwa bei 21° abs.) zu 74 cal berechnen läßt. Fast derselbe Wert ergibt sich

† ZS. f. Phys. **57**, 341, 1929 und vorstehende Mitteilung.

auf graphischem Wege durch Interpolation (Fig. 1) der Versuchswerte von Nernst, Osborne, Dickinson, Jackson, Pollitzer u. a.†.

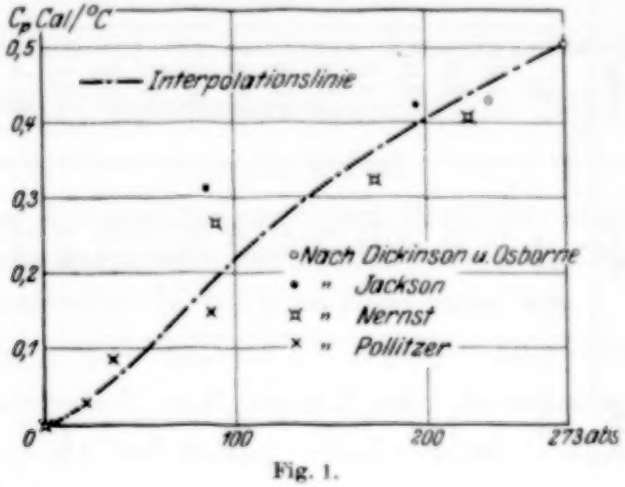


Fig. 1.

Bezeichnen wir noch

$$q^*_{0-273} + \lambda^*_0 - A\,p_k(\sigma_k - \sigma) = Q_0,$$

so erhalten wir aus (3) einerseits

$$q_k = (2n + 1)\,\xi_k - Q_0 \tag{5}$$

und andererseits

$$n = \frac{1}{2}\left(\frac{Q_0 + q_k}{\xi_k} - 1\right), \tag{5'}$$

wobei††

$$\xi = C_s T_k \text{ und } Q_0 = 142 \text{ cal}$$

ist. Nehmen wir die Grenzwerte für q_k am kritischen Gebiet für Wasser nach Callendar†††

$q'_k = 517$ cal bei $T'_k = 647^0$ abs. und $q''_k = 470$ cal bei $T''_k = 653^0$ abs., so lassen sich die entsprechenden Werte von n nach (5') zu

$$n' = \frac{1}{2}\left(\frac{142 + 517}{0{,}3 \,.\, 647} - 1\right) = 1{,}20$$

bzw.

$$n'' = \frac{1}{2}\left(\frac{142 + 470}{0{,}3 \,.\, 653} - 1\right) = 1{,}06$$

berechnen.

Das Maximum der Aktivität des gegenseitigen Durchdringens (Auflösens) der gasförmigen und der flüssigen Zustände tritt bei einem kritischen Mittelwert n_k der Übergangszahl n auf.

† Tabellen von Landolt-Börnstein.
†† Vgl. (4), II, und (14), I, a. a. O.
††† Callendar, Engineering **26**, 530, (Okt.) 1928.

Tabelle 1. Für Wasser von 0°C bis zum kritischen Gebiet.

t °C	$10^5\sigma$ 10^{-5}m³/kg	α_a	α_i	α	$\Delta\eta$	$(2\pi_v)_{273-T}$ cal/kg	P_m Atm.	$\zeta_T-\zeta_{273}=C_e t$ cal/kg	$Ap(\sigma_T-\sigma_{273})$ cal/kg	$2\Delta\pi_v=\Delta\pi_v+\Delta\pi_t$ cal/kg	$i_q=q=J_T-J_{273}$ cal/kg	$q'=U_T-U_{273}$ cal/kg
0	100,013	$-0{,}0_47$	—	—	0	0		0	—	0	0	0
1	100,007	$-0{,}0_45$	$0{,}0_313$	$0{,}0_48$	0,0014	0,7		0,300	—	0,7	1,0	1,0
2	100,003	$-0{,}0_43$	$0{,}0_312$	$0{,}0_49$	0,0013	1,4		0,600	—	0,7	2,0	2,0
3	100,001	$-0{,}0_41_5$	$0{,}0_311_5$	$0{,}0_310$	$0{,}0012_5$	2,1		0,900	—	0,7	3,0	3,0
4	100,000	0	$0{,}0_311$	$0{,}0_311$	0,0012	2,8		1,2	—	0,7	4,0	4,0
5	100,001	$+0{,}0_41_5$	$0{,}0_310_5$	$0{,}0_312$	$0{,}0011_5$	3,5		1,5	—	0,7	5,0	5,0
10	100,027	$0{,}0_49$	$0{,}0_48$	$0{,}0_317$	$0{,}0008_5$	7,0		3,0	—	3,5	10,0	10,0
15	100,087	$0{,}0_315$	$0{,}0_45_5$	$0{,}0_320_5$	0,0006	10,5		4,5	—	3,5	15,0	15,0
20	100,177	$0{,}0_320_5$	$0{,}0_43_5$	$0{,}0_324$	0,0004	14,0		6,0	—	3,5	20,0	20,0
30	100,435	$0{,}0_331$	0	$0{,}0_331$	0	21,1	47 400	9,0	—	7,0	30,0	30,0
50	101,2	$0{,}0_340$	—	$0{,}0_340$	—	35,0	33 800	15,0	—	14,0	50,0	50,0
100	104,3	$0{,}0_370$	—	$0{,}0_370$	—	70,1	20 500	30,0	—	35,1	100,1	100,1
150	109,0	0,001 10	—	0,001 10	—	106,1	12 500	45,0	0	35,1	151,1	151,1
200	115,9	0,001 70	—	0,001 70	—	143,5	8 100	60,0	0,1	37,4	203,6	203,5
250	125,9	0,002 40	—	0,002 40	—	183,2	5 600	75,0	0,2	39,7	258,4	258,2
300	142,0	0,004 00	—	0,004 00	—	225,7	3 190	90,0	0,9	42,5	316,6	315,7
350	176,0	0,012 0	—	0,012 0	—	282,7	1 110	105,0	3,1	57,0	390,8	387,7
377	310,0	$+\infty$	—	$+\infty$	—	369,9	0	113,1	11,0	87,2	494	483

$P_m = 50\,000$

Nehmen wir für n_k näherungsweise das arithmetische Mittel

$$n_k = \frac{n' + n''}{2} = 1{,}13,$$

so erhalten wir aus (5) die mittlere Flüssigkeitswärme q_k beim „kritischen Punkt“ unter Gleichsetzen von $T_k = \frac{T'_k + T''_k}{2} = 650^0$ abs.

$$q_k \cong 494 \text{ cal},$$

was gegen den Extrapolationswert von Mollier etwas kleiner ist. Für die Änderung der inneren potentiellen Energie des Wassers von 0^0 C bis zur Siedetemperatur t^0 C bei $p = \text{const}$ haben wir

$$(2\pi_v)_{273-T} = q' - (\zeta_T - \zeta_{273}) = q - Ap(\sigma_T - \sigma_{273}) - C_s(T - 273) \quad (6)$$

und bzw. im Intervall $T_2 - T_1 = \Delta T$ unter Festsetzung von

$$q_2 - q_1 = \Delta q \text{ und } p_2(\sigma_{T_2} - \sigma_{273}) - p_1(\sigma_T - \sigma_{273}) = \Delta W$$

auch

$$2\Delta\pi_v = \Delta q - A\Delta W - C_s\Delta T. \quad (7)$$

Andererseits ergibt sich aus der Gleichung (11), II, für $t \geqq 30^0$ C, d. h. im Bereich der oberen Grenze des Schmelzgebietes bis zum kritischen Gebiet, also bei $\Delta\eta = 0$ und $\eta = 1$†,

$$\Delta\pi_v - AP_m\alpha_a\Delta T\sigma = 0. \quad (8)$$

Aus (7) und (8) folgt

$$P_m = \frac{\Delta q - A\Delta W - C_s\Delta T}{2A\alpha_a\Delta T\sigma}. \quad (9)$$

Der wahre Ausdehnungskoeffizient ist durch die Formel

$$\alpha = \alpha_i + \alpha_a \quad (10)$$

gegeben, wobei α_a den äußeren (beobachteten) Ausdehnungskoeffizienten bedeutet und α_i, der innere Ausdehnungskoeffizient, sich leicht nach der Gleichung (9), II, berechnen läßt.

Die auf Grund der Gleichungen (6), (7), (9), (10) und (9), II, berechneten Größen sind mit einigen anderen in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Leningrad, Technologisches Institut, Oktober 1928.

---

† Eine ähnliche Gleichung wurde auch von W. J. Kurbatow als Ausgangspunkt für die Berechnung des inneren Druckes benutzt. [Forschungsarbeiten d. Technolog. Inst. in Leningrad **1** (25), 1, 1927 (russisch)].

Über den Samazustand „erster Art“ und „zweiter Art“.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 16. September 1929.)

Einige Forscher haben die Meinung geäußert, daß bei Gasen (und auch bei anderen Körpern) ein dauernder Temperaturgradient durch die Gravitationskraft allein hervorgerufen werden kann. Der Temperaturzustand des betreffenden Körpers wird als Samazustand bezeichnet. In der vorliegenden Untersuchung wird gezeigt, daß zwei verschiedene Arten des Samazustandes existieren müssen (die aber auch gleichzeitig bei einem und demselben Körper auftreten können). Der Samazustand „erster Art“ wird durch das Versagen des Maxwellschen Gesetzes bei sehr schnellen Gasmolekülen verursacht. Der Samazustand „zweiter Art“ wird dadurch hervorgerufen, daß Wärmeenergie, wie jede andere Energie, Gewicht hat.

Unter Samazustand versteht man den Temperaturzustand eines Körpers, bei dem ein dauernder Temperaturgradient durch Gravitationskraft allein verursacht ist. Es ist schon recht viel über die Möglichkeit oder Unmöglichkeit des Samazustandes geschrieben worden*. Es soll nun gezeigt werden, daß zwei verschiedene Arten des Samazustandes existieren müssen.

Nehmen wir an, daß in einem sehr hohen geschlossenen Gefäß eine kleine Menge irgendeines Gases eingeschlossen ist. Die Wände des Gefäßes mögen aus einem absoluten Nichtleiter der Wärme bestehen, so daß kein Wärmeaustausch des eingeschlossenen Gases mit der Außenwelt stattfinden kann. Die gesamte im Gase vorhandene kinetische und potentielle Energie sei gleich E. Natürlich kann die kinetische Energie selbst des schnellsten Moleküls nicht größer als E sein. (Dies bedeutet das Versagen des Maxwellschen Gesetzes bei den schnellsten Molekülen unseres Gases.) Als weitere Konsequenz folgt, daß die schnellsten Gasmoleküle nur bis zu einer bestimmten endlichen Höhe emporsteigen können, die wir durch H_{max} bezeichnen wollen. Ist unser Gefäß höher als H_{max}, so wird der Raum oberhalb H_{max} absolut frei von Gasmolekülen sein.

Fassen wir jetzt den Raum zwischen H_{max} und $H_{max} - \Delta H$ ins Auge. Ist ein schnelles Molekül bis zu der Höhe $H_{max} - \Delta H$ gestiegen, so behält es im besten Falle nur so viel kinetische Energie übrig, um

---

* R. v. Dallwitz-Wegener, ZS. f. Phys. **15**, 280, 1923; **17**, 82, 1923; G. Jäger, ebenda, S. 79; L. Weickmann, ebenda, S. 251; W. Anderson, ebenda, S. 252; P. Ehrenfest, ebenda, S. 421; E. Gehrcke, ebenda **19**, 67, 1923. Besonders beachtenswert sind die experimentellen Untersuchungen von E. A. Holm, Ark. f. Mat., Astr. och Fys. (A) **19**, Nr. 34, Stockholm 1926; (A) **20**, Nr. 1, 1927; (A) **21**, Nr. 12, 1928.

noch um ΔH zu steigen. Je kleiner wir ΔH wählen, desto geringer wird die kinetische Energie der Moleküle sein, die in den Raum zwischen H_{max} und $H_{max} - \Delta H$ eindringen. Bei unendlich kleinem ΔH wird diese kinetische Energie unendlich klein sein, also die Temperatur zwischen H_{max} und $H_{max} - \Delta H$ gleich 0^0 abs., während die durchschnittliche Temperatur des Gases natürlich von 0^0 abs. verschieden ist. Es ist also ein dauernder Temperaturgradient entstanden. Wir wollen den Zustand eines Körpers, bei dem sich ein solcher Temperaturgradient gebildet hat, als Samazustand „erster Art“ bezeichnen. Dieser Temperaturgradient hat mit demjenigen nichts zu tun, den A. Ritter der Gravitationskraft allein zuschreibt. Ritter glaubt nämlich, daß in einer Luftsäule durch die Gravitationskraft allein konvektives Gleichgewicht mit dem entsprechenden Temperaturgradienten entstehen müsse*. Natürlich ist Ritters Meinung unrichtig.

Es gibt aber noch eine ganz andere Art des Samazustandes, wie wir es an einem konkreten Beispiel zeigen wollen.

Mögen zwei ganz gleiche Metallkugeln von gleicher Temperatur durch einen langen und sehr dünnen Metalldraht verbunden sein. Wenn man jetzt der einen Kugel Q Erg Wärme zuführt, so wird die Hälfte davon, d. h. $Q/2$ Erg, in die zweite Kugel durch den Draht (dessen Wärmekapazität wir vernachlässigen wollen) hinüberfließen und $Q/2$ Erg in der ersten Kugel verbleiben. Die beiden Kugeln werden gleiche Temperaturen haben. Dies ist aber strenggenommen nur dann der Fall, wenn die beiden Kugeln sich auf gleichem Niveau befinden. Sollte hingegen die zweite Kugel um H cm höher liegen als die erste, so müssen die hinüberfließenden $Q/2$ Erg Wärmeenergie auf diese Höhe gehoben werden, was eine Arbeit von $g\,Q\,H/2\,c^2$ Erg erfordert, wo g die Anziehungsbeschleunigung bedeutet und c die Lichtgeschwindigkeit. Die hinüberfließende Wärmemenge wird also nicht nur zur Erwärmung der zweiten Kugel verbraucht, sondern auch zur Verrichtung einer gewissen Hebearbeit. Die Temperaturen der beiden Kugeln werden eine bestimmte Differenz aufweisen.

Noch ein anderes Beispiel möge hier angeführt werden. Es möge sich in einem hohen geschlossenen Gefäß nur Hohlraumstrahlung befinden. Für die Hohlraumstrahlung gelten folgende Gleichungen:

$$d\,p = -\,g\,\varrho\,d\,H, \tag{1}$$

$$\varrho = \frac{a\,T^4}{c^2} \tag{2}$$

* Dies zitiere ich nach R. Emden, Gaskugeln, S. 461, Leipzig und Berlin 1907.

und

$$p = \tfrac{1}{3} a T^4, \tag{3}$$

wo die Bedeutung der Buchstaben wohl als bekannt vorausgesetzt werden darf. Wenn wir (2) und (3) in (1) einführen, so ergibt sich

$$\frac{4}{3} a T^3 dT = -\frac{g a T^4}{c^2} dH$$

oder

$$\frac{dT}{T} = -\frac{3 g dH}{4 c^2}.$$

Die Integration ergibt

$$T_H = T_0 e^{-\frac{3 g H}{4 c^2}}, \tag{4}$$

wo T_0 die Temperatur am Boden des Gefäßes bedeutet und T_H diejenige in H cm über dem Boden. Ist H nicht sehr groß, so kann $e^{-\frac{3 g H}{4 c^2}} = 1 - \frac{3 g H}{4 c^2}$ gesetzt werden, und dann erhalten wir aus (4):

$$T_H = T_0 - \frac{3 g H T_0}{4 c^2}. \tag{5}$$

Setzt man $c = 3 . 10^{10}$, $g = 980$ und $T_0 = 300$, so ergibt sich aus (5):

$$T_H = 300 - 2{,}45 . 10^{-16} H.$$

Wir sehen, daß in unserem speziellen Falle die Temperatur mit jedem Zentimeter Höhe um $2{,}45 . 10^{-16}$ Grad abnimmt (solange die Höhe nicht sehr groß ist).

Das Gewicht der Energie muß also einen Temperaturgradienten verursachen. Den Temperaturzustand des entsprechenden Körpers wollen wir als Samazustand „zweiter Art“ bezeichnen. Natürlich können beide Arten des Samazustandes auch gleichzeitig bei einem und demselben Körper auftreten.

Die Beziehung zwischen dem Gasdruck und der translatorischen Energie der Gasmoleküle.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 7. Oktober 1929.)

Bezeichnen wir durch E_{transl} die in 1 ccm enthaltene translatorische Energie der Gasmoleküle, durch v ihre lineare Geschwindigkeit (die wir der Einfachheit halber bei allen Molekülen als gleich groß annehmen) und durch c die Grenzgeschwindigkeit, so ergibt sich für den Gasdruck die Beziehung $p = \frac{1+\sqrt{1-\beta^2}}{3} E_{\text{transl}}$, wo $\beta = \frac{v}{c}$ ist. Bei gewöhnlichen Gasen und bei nicht zu hohen Temperaturen ist v sehr viel kleiner als c, so daß β^2 gegenüber 1 vernachlässigt werden kann, und unsere Formel ergibt dann $p = \frac{2}{3} E_{\text{transl}}$. Bei „Lichtquantengas" hingegen kann $\beta^2 = 1$ gesetzt werden, und dann ist nach unserer Formel $p = \frac{1}{3} E_{\text{transl}}$. Neuerdings sind K. Schaposchnikow, W. S. Fedoroff und andere zu dem Schlusse gekommen, daß den Lichtquanten neben einer translatorischen auch noch eine gleich große rotatorische Energie zugeschrieben werden müsse. Dies Resultat rührt daher, weil die erwähnten Forscher beim Lichtquantengas die Formel $p = \frac{2}{3} E_{\text{transl}}$ anwenden, was nach dem oben Gesagten unzulässig ist.

Bezeichnet man durch p den Gasdruck und durch E_{transl} die translatorische Energie der in 1 ccm befindlichen Moleküle, so gilt nach der kinetischen Gastheorie die Beziehung

$$p = \frac{2}{3} E_{\text{transl}}.$$

In dem Falle von Hohlraumstrahlung hingegen ist der Druck gleich nur einem Drittel der im Kubikzentimeter befindlichen Energiemenge. Hieraus schließt Planck, daß man die Größe des Maxwellschen Strahlungsdruckes nicht aus „allgemeinen energetischen Überlegungen" ableiten könne*. Busch glaubt einen Ausweg gefunden zu haben in der Annahme, daß dem Lichtteilchen neben einer translatorischen auch noch eine gleich große rotatorische Energie zuzuschreiben sei**. Derselben Ansicht ist auch Emden*** und Schaposchnikow****. Inzwischen

* Max Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, S. 58, Leipzig 1906.

** Hans Busch, Phys. ZS. **15**, 457, 1914.

*** R. Emden, ebenda **22**, 516, 1921.

**** K. Schaposchnikow, ZS. f. Phys. **30**, 228, 1924.

hat L. de Broglie gezeigt, wie man bei Anwendung der Relativitätsformeln den richtigen Strahlungsdruck erhält auch ohne die Annahme einer rotatorischen Bewegung der Lichtquanten*. Dies Resultat ist aber von anderen Forschern nicht genügend beachtet worden. Vrkljan erweitert Schaposchnikows Idee durch die Annahme von elliptischen Schwingungen des Lichtes**. Schaposchnikow und Fedoroff stellen hierauf eine neue mechanische Theorie auf, wobei sie sich so ausdrücken: „Es muß dabei bemerkt werden, daß wir nirgends die Relativitätstheorie anwenden“ ***. Für die Energie des Lichtquants wird von ihnen der Ausdruck abgeleitet

$$E = \frac{m_0 c^2}{2} + \frac{m_0 c^2}{2},$$

woraus zu sehen ist, daß diese Energie aus zwei gleichen Summanden besteht. „Im Sinne der erwähnten Arbeit muß dem ersten die Energie der rotatorischen Bewegung des Lichtquants entsprechen, dem zweiten die der translatorischen“ ****. Diese Ideen wurden in späteren Artikeln weiterentwickelt †. Auch Eddington scheint de Broglies Untersuchung nicht genügend beachtet zu haben, denn er sagt: „The relations between the energy, momentum and pressure of aether waves can be brought into line with those of matter if we regard their energy as half kinetic and half potential“ ††.

L. de Broglie hat den Druck eines Gases berechnet, dessen Moleküle sich beinahe mit Grenzgeschwindigkeit bewegen. Wir wollen diese Berechnung auf den Fall einer beliebigen Molekulargeschwindigkeit ausdehnen.

Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß alle Moleküle sich mit ein und derselben linearen Geschwindigkeit v bewegen. Die Masse eines bewegten Moleküls sei m und seine Ruhemasse m_0. Dann ist nach der kinetischen Gastheorie der Gasdruck gleich

$$p = \frac{1}{3} n m v^2, \tag{1}$$

---

* Louis de Broglie, Phil. Mag. (6) **47**, 446 f., 1924; Ann. de phys. (10) **3**, 84 f., 1925.

** V. S. Vrkljan, ZS. f. Phys. **31**, 713, 1925.

*** K. Schaposchnikow und W. S. Fedoroff, ebenda **32**, 665, 1925.

**** Ebenda, S. 672.

† K. Schaposchnikow und W. S. Fedoroff, ebenda **34**, 402, 1925; K. Schaposchnikow, ebenda **41**, 352, 1927; **51**, 895, 1928.

†† A. S. Eddington, The Internal Constitution of the Stars, S. 29, Cambridge 1926.

wo n die Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter bedeutet. Die translatorische Energie eines Moleküls ist gleich

$$mc^2 - m_0c^2$$

und die im Kubikzentimeter enthaltene translatorische Molekularenergie gleich

$$E_{\text{transl}} = nc^2(m - m_0). \tag{2}$$

Die Division von (1) durch (2) ergibt

$$\frac{p}{E_{\text{transl}}} = \frac{1}{3} \cdot \frac{mv^2}{c^2(m - m_0)}$$

oder

$$p = \frac{1}{3} \cdot \frac{\beta^2}{1 - \frac{m_0}{m}} \cdot E_{\text{transl}},$$

wenn man $\frac{v}{c}$ durch β bezeichnet. Nun ist aber $m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}}$ oder $\frac{m_0}{m} = \sqrt{1-\beta^2}$, also

$$p = \frac{1}{3} \cdot \frac{\beta^2}{1 - \sqrt{1-\beta^2}} E_{\text{transl}}.$$

Da $\frac{\beta^2}{1 - \sqrt{1-\beta^2}} = 1 + \sqrt{1-\beta^2}$ ist, so erhält man die endgültige Formel

$$p = \frac{1 + \sqrt{1-\beta^2}}{3} E_{\text{transl}}. \tag{3}$$

Ist die Molekulargeschwindigkeit v sehr viel kleiner als die Grenzgeschwindigkeit c, so kann β^2 neben 1 vernachlässigt werden, und die Formel (3) ergibt dann

$$p = \frac{2}{3} E_{\text{transl}}. \tag{4}$$

Ist hingegen v nur etwas kleiner als c, wie es beim Lichtquantengase der Fall ist, so kann $\beta^2 = 1$ gesetzt werden, und dann erhält man aus (3)

$$p = \frac{1}{3} E_{\text{transl}}. \tag{5}$$

Bezeichnen wir durch E die im Kubikzentimeter enthaltene gesamte Energie, so ist bekanntlich im Falle von Hohlraumstrahlung

$$p = \frac{1}{3} E. \tag{6}$$

Aus (5) und (6) ergibt sich

$$E = E_{\text{transl}}, \tag{7}$$

d. h. die gesamte Energie der Hohlraumstrahlung ist gleich der translatorischen Energie der Lichtquanten. Eine merkliche rotatorische Energie können also die Lichtquanten nicht besitzen.

Bezeichnet man durch L die translatorische Energie eines Moleküls, so ist offenbar

$$E_{\text{transl}} = nL. \tag{8}$$

Aus (8) und (3) erhält man

$$L = \frac{3}{1 + \sqrt{1 - \beta^2}} \cdot \frac{p}{n}. \tag{9}$$

In meinem Artikel über gewöhnliche Materie und strahlende Energie habe ich die Formel

$$L = \frac{3\,p}{2\,n}$$

gebraucht*, welche strenggenommen nur bei kleinen Molekulargeschwindigkeiten gilt. Die Benutzung der genaueren Formel (9) hätte aber die Berechnungen bedeutend komplizieren müssen. Man würde dabei Zahlen erhalten haben, welche zwar von den meinigen** mehr oder weniger abweichen, aber trotzdem von derselben Größenordnung sind.

* W. Anderson, ZS. f. Phys. **54**, 434, 1929.
** Ebenda, S. 437 f.

Ein Nachtrag zum Aufsatz: Die neuen Eigenschaften der polarisierten Fluoreszenz von Flüssigkeiten*.

Von S. I. Wawilow in Moskau.

(Eingegangen am 26. August 1929.)

Die in § 3 meiner Arbeit berechnete Polarisation der Strahlung der rotierenden Moleküle bezieht sich auf den Fall der Rotation um die Y-Achse, da der Winkel Θ konstant angenommen wurde**. Eine Bewegung solcher Art ist nur im speziellen Kraftfelde möglich, und obwohl sie eine gewisse Bedeutung für das zu behandelnde Problem haben kann, ist viel wesentlicher die einfache Rotation ohne Kraftfeld. Diesenfalls wird das anisotrope Molekül sich in der Ebene drehen, die durch die Molekülachse und die X-Achse bestimmt wird. Die statistische Berechnung der Polarisation vollzieht sich nach demselben Schema wie früher, es ist aber zweckmäßig, anstatt θ und ω die Winkel χ und φ einzuführen (φ ist der Winkel, den die Projektion der Molekülachse auf die YZ-Ebene mit der Z-Achse einschließt). Es ergeben sich für den Polarisationsgrad p_t und p_l bei transversaler bzw. longitudinaler Beobachtung folgende Formeln:

$$p_t = \frac{\sum Z^2 - \sum X^2}{\sum Z^2 + \sum X^2}$$

$$= \frac{\frac{2}{15} - \frac{7}{4}\cdot\frac{1}{10} - \frac{7}{4}\cdot\frac{1}{32k_0^4}\left[\left(1-\frac{2}{3}k_0^2\right)+\frac{1}{4k_0}\left(\frac{1+2k_0^2}{\sqrt{1+4k_0^2}}\right)\lg\left(\frac{\sqrt{1+4k_0^2}-2k_0}{\sqrt{1+4k_0^2}+2k_0}\right)\right]}{\frac{4}{15} + \frac{1}{4}\cdot\frac{1}{10} + \frac{1}{4}\cdot\frac{1}{32k_0^4}\left[\left(1-\frac{2}{3}k_0^2\right)+\frac{1}{4k_0}\left(\frac{1+2k_0^2}{\sqrt{1+4k_0^2}}\right)\lg\left(\frac{\sqrt{1+4k_0^2}-2k_0}{\sqrt{1+4k_0^2}+2k_0}\right)\right]}; \quad (1)$$

$$p_l = \frac{\sum Z^2 - \sum Y^2}{\sum Z^2 + \sum Y^2} = \text{const} = \frac{1}{2} \quad (2)$$

wo, wie früher,

$$k_0 = \frac{h}{\lambda}\tau_0\frac{d}{J}$$

* ZS. f. Phys. **55**, 690, 1929.

** Ich verdanke Herrn Lewschin den Hinweis darauf.

(h Plancksche Konstante, λ die anregende Wellenlänge, τ_0 die mittlere Anregungszeit, J das Trägheitsmoment, d der Abstand zwischen der Fluorophorgruppe und dem Massenzentrum). In der Tabelle sind die

k_0 . .	0,00	0,10	0,20	0,50	0,63	0,90	1,00	1,41	2,00	3,00	∞
p_l . .	$^1/_2$	0,48	0,39	0,16	0,09	0,03	— 0,03	— 0,08	— 0,115	— 0,135	$-^1/_7$

Werte von p_l in Abhängigkeit von k_0 angeführt. Daraus ist ersichtlich, daß die behandelte Rotation die experimentell gefundene Drehung der Polarisationsebene qualitativ erklären kann. Die in meiner Arbeit gezogenen Schlüsse über die Größenordnung des beobachteten Effekts im Vergleich mit der Theorie behalten auch diesenfalls ihre Gültigkeit.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik, 3te Miusskaja.

Über Wollaston-Drähte und -Folien und ihre Verwendung als Widerstandsthermometer*.

Von **E. Waetzmann, M. Gnielinski** und **H. Heisig** in Breslau.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 19. September 1929.)

Ein von Friese und Waetzmann vorgeschlagenes — elektrolytisches — Verfahren zur Behandlung von Wollastondrähten wurde genau ausprobiert. Das Verfahren hat sich gut bewährt. Ferner wurden an Drähten und Folien elektrische und mikroskopische Messungen angestellt. Endlich werden noch einige Angaben für die Benutzung von Drähten und Folien als Widerstandsthermometer gemacht.

§ 1. Fragestellung. Die vorliegende Arbeit entstand aus dem Bedürfnis, gewisse Schwierigkeiten zu beheben, auf die Friese und Waetzmann** bei der Benutzung von Wollastondrähten (W.-Dr.) als Widerstandsthermometer (W.-Th.) gestoßen waren. Mit dem üblichen Verfahren zur Entfernung der Silberschicht gelang es nicht, das Silber vollständig zu entfernen, obwohl sich in der Literatur schon zahlreiche wertvolle Vorschläge finden und obwohl Konzentration und Temperatur der ätzenden Salpetersäure weitgehend variiert wurden. Es bildete sich an den Platinkernen eine schwammige Schicht von Silberkristallen aus, nach Benedicks*** mit Kristallen von Silbernitrat vermischt, die selbst von heißer, konzentrierter Säure nicht mehr aufgelöst wurden. Zur Entfernung dieser Rinde schlägt Benedicks ihre mechanische Zerstörung mittels wiederholten Durchziehens des Drahtes durch die Oberfläche der Flüssigkeit vor. Bei unseren Versuchen führte aber auch diese Behandlung in der Regel nicht zur restlosen Entfernung des Silbers; ferner hielten die uns gelieferten 1,5 μ- und 1 μ-Drähte diese Behandlung nicht aus. Für feinere Meßzwecke sind Drähte, die mit den genannten Silberresten behaftet sind, nicht brauchbar. Es tritt Legierungsbildung ein und damit ändert sich der elektrische Widerstand und sein Temperaturkoeffizient. Ferner kann sich das äußere Wärmeleitvermögen ändern, und es ist endlich nicht möglich, die wirksame Drahtdicke genügend genau zu messen.

Es galt also ein neues Verfahren auszuprobieren, durch welches das Silber restlos entfernt wird.

Nachdem das gelungen war, wurden die Kerne für sich einer genauen Untersuchung unterzogen.

---

* Vorgetragen in der Sitzung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien d. D. Phys. Ges. am 3. Juni 1928. Aus äußeren Gründen und weil wir noch weitere Erfahrungen sammeln wollten, wird die Arbeit erst jetzt publiziert.

** J. Friese und E. Waetzmann, ZS. f. Phys. **29**, 110, 1924; **34**, 131, 1925.

*** C. Benedicks, Phys. ZS. **17**, 320, 1916.

In der Hauptsache wurden Platindrähte untersucht, daneben Platin- und Goldfolien. Den größten Teil des Materials erhielten wir von den Firmen: W. C. Heraeus, Hanau; Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.; Baker & Co., Newark, U.S.A.

Da das Hauptaugenmerk auf die Benutzung der Drähte als W.-Th. gerichtet war, wurde noch eine kleine theoretische Überlegung über den Temperaturübergang vom Draht zum umgebenden Gas angestellt.

§ 2. Das elektrolytische Ätzverfahren. Es wurde der umgekehrte Vorgang des galvanischen Versilberns benutzt, d. h. der Draht wurde als Anode in eine Silbercyankalilösung gebracht; als Kathode diente ein Platinblech. Die Methode bewährte sich sehr gut; das Silber ging restlos in Lösung. Bereits Friese und Waetzmann haben derartig behandelte Drähte* mit bestem Erfolg für Meßzwecke verwendet. Seitdem sind im hiesigen Institut weitere Erfahrungen gesammelt worden**, die dazu führten, daß W.-Dr., die zu genauen Messungen dienen sollen, nur noch nach dem elektrolytischen Verfahren behandelt werden***. Das ursprüngliche Verfahren wurde noch in der Weise vereinfacht, daß reine Cyankalilösung (50 bis 100g Cyankali auf 1000g Wasser) unter Verwendung einer Eisenkathode benutzt wird.

An Drähte bis zu 3μ Platindurchmesser herab kann ein 2 Volt-Akkumulator direkt angelegt werden; die Anfangsstromstärke beträgt etwa 5 bis 6 mA. Bei dünneren Drähten ist die Stromstärke zur Vermeidung allzu großer Stromdichten durch Einschalten von Widerständen von einigen tausend Ohm zu verringern. Es empfiehlt sich, die Stromstärken ständig mit einem Meßgerät zu kontrollieren. Über die Zeitdauer der Elektrolyse läßt sich eine für alle Fälle gültige Aussage nicht machen. Sie schwankt zwischen 10 Minuten und einer Stunde und hängt von der Konzentration

---

* J. Friese und E. Waetzmann, l. c. S. 136—137.

** Vgl. G. Goldbaum und E. Waetzmann, ZS. f. Phys. **54**, 179, 1929.

*** Nach Friese und Waetzmann veröffentlichten Suhrmann und Clusius (Phys. ZS. **26**, 913, 1925) ein im Prinzip gleiches Verfahren. Die Herren hatten die Freundlichkeit, in einer späteren Notiz (Phys. ZS. **27**, 93, 1926) auf die Priorität unseres Verfahrens hinzuweisen. Sie benutzen gleichfalls die Elektrolyse unter Verwendung einer Platinkathode in Cyankalilösung, nur mit dem Unterschied, daß sie keine fremde Stromquelle verwenden, sondern durch Zusammenschweißen der oberen Enden der Platinkathode und des abzuätzenden W.-Dr. ein kurzgeschlossenes Element herstellen, wobei das Silber in Lösung geht. Wir glauben jedoch, daß diese Modifikation unseres Verfahrens keinerlei Vorteile bietet; vielmehr hat sie die Nachteile, daß sie keinen Anhaltspunkt für die wirkliche Beendigung der Elektrolyse gibt und daß sie vor allem keinerlei Möglichkeit bietet, die Stromstärke dem jeweiligen Bedürfnis anzupassen.

der Lösung, der Stromstärke, der Dicke und der Reinheit der Silberhülle sowie von ihrer Oberflächenbeschaffenheit ab.

Bei sehr dünnen Drähten muß die Flüssigkeit nach Beendigung der Elektrolyse mittels Kapillarhebers ganz langsam abgelassen werden. Die fertigen Drähte wurden in destilliertem Wasser und Alkohol vorsichtig gewaschen. Zum Ankitten der Drähte an die Halter (U-förmige Glasstäbe) hat sich Picein* gut bewährt. Auf weitere Einzelheiten gehen wir hier nicht ein, da sich in der Literatur genügende Angaben finden**.

Die mikrophotographischen Aufnahmen der Fig. 1 und 2 zeigen den typischen Unterschied im Aussehen zweier 4 μ-Drähte, von denen der eine (Fig. 1) nach dem Säureverfahren, der andere (Fig. 2) nach dem

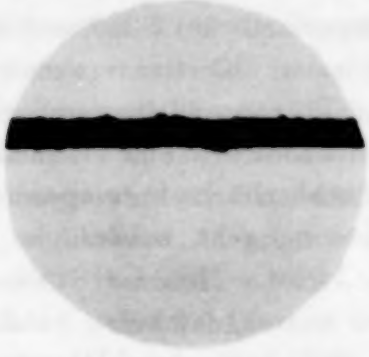


Fig. 1.
4 μ-Draht, mit Säure abgeätzt.

Fig. 2.
4 μ-Draht, elektrolytisch behandelt.

elektrolytischen Verfahren abgeätzt ist. Bei dem Säureverfahren blieben stets, je nach den verschiedenen Modifikationen mehr oder weniger auffällig, Silberreste zurück, während wir nach dem elektrolytischen Verfahren stets tadellos glatte Oberflächen erhielten. Neben der mikroskopischen Untersuchung werden wir (§§ 3 und 4) noch eine andere Methode zur Prüfung der abgeätzten Kerne auf Silberfreiheit kennenlernen.

Gelegentlich traten Störungen der Elektrolyse in der Form auf, daß sich die Platinseele mit einer dicken, dunkelfarbigen Kruste umgab. Durch vorsichtiges Schütteln und Bewegen des Drahtes in der Lösung ließ sich diese Kruste in der Regel beseitigen. Dagegen war die Verkrustung bei Folien, die längere Zeit an der Luft aufbewahrt worden waren, so stark, daß eine elektrolytische Entfernung der Silberhülle zunächst nicht mehr möglich war. Auch bei Verwendung von reinstem Cyankali verfärbte

* B. Walter, Ann. d. Phys. **18**, 860, 1905.
** M. Gildemeister und R. Krüger, Pflügers Arch. **219**, 59, 1928.

sich gleich bei Beginn der Elektrolyse die Silberfläche, und nach mehreren Stunden war sie mit einer millimeterdicken, schwammigen Kruste bedeckt, die so fest haftete, daß ihre Entfernung zur Zerstörung des darunter befindlichen Platinkerns führte. Eine mechanische Reinigung der Silberfläche mit Schmirgelpapier, die eine durch Lufteinfluß bewirkte chemische Änderung beseitigen sollte, hatte keinen Erfolg, ebensowenig andere Versuche, die Silberoberfläche zu reinigen. Es wurde deshalb frisches Folienmaterial besorgt, bei dem in der Tat die Elektrolyse wieder glatt vonstatten ging. Einige Teile dieser Lieferung zeigten, nachdem sie drei Wochen lang an der Luft gelegen hatten, die alten Störungserscheinungen, während im Exsikkator aufbewahrtes Material nicht davon betroffen wurde. Die wechselnde Farbe der Kruste — hellgrau, braun, violett bis schwarz — ließ vermuten, daß es sich um eine (lichtempfindliche) Silberverbindung handelte, was durch Auflösen in konzentrierter Salpetersäure und Ausfällen mit Salzsäure bestätigt wurde. Der Vorgang dürfte demnach wie folgt zu erklären sein: Durch das Lagern an der Luft wird eine — chemische oder mechanische — Veränderung der Silberoberfläche hervorgerufen, so daß das Silber an der Anode nicht in Lösung geht, sondern in Form einer schwerlöslichen Verbindung haften bleibt. Um die Störung zu beseitigen, wird man also dafür Sorge tragen müssen, daß keine Anhäufung von Silberionen an der Anode entsteht. Dies kann durch Herabsetzen der Stromstärke und durch Erhöhen der Konzentration der Lösung geschehen. Durch gleichzeitige Anwendung beider Mittel gelang es, die störenden Erscheinungen auch bei Folien, die bereits monatelang an Luft gelegen hatten, zu beseitigen. Übrigens dürfte ein weiteres, nicht ausprobiertes Hilfsmittel in einem Bewegen der Lösung um die Anode, etwa durch ein aufperlendes Gas, bestehen. Nachdem aber die Ursache der Störung erkannt ist, wird man dem Auftreten der Störung selbstverständlich von vornherein durch geeignete Aufbewahrung des Wollastonmaterials vorbeugen.

§ 3. Messung der Temperaturkoeffizienten an Platindrähten. Sollen W.-Dr. als W.-Th. benutzt werden, so müssen die Temperaturkoeffizienten (T.-K.) ihres elektrischen Widerstandes bekannt sein. Auch hofften wir durch systematische Messungen der T.-K. gewisse Aufschlüsse über die Struktur der Kerne zu bekommen. Diese Hoffnung wurde nicht getäuscht.

Der Draht wurde auf zwei mit Stromzuführungsdrähten versehene, etwa 20 mm voneinander entfernte Messingstifte aufgelötet, die auf einem kleinen T-förmigen Träger aus Fiber befestigt waren. Dieses W.-Th.

wurde zusammen mit einem auf 0,01° C geeichten Quecksilberthermometer in ein Glasgefäß gebracht, das sich in einem elektrisch geheizten Wasserbade befand. Die Temperatur konnte nicht über 50° C hinaus gesteigert werden, da dann Störungen bei den Widerstandsmessungen (Wheatstonesche Brücke) auftraten, die auch von verschiedenen anderen Beobachtern festgestellt, aber noch nicht geklärt oder beseitigt werden konnten. Die Meßpunkte zwischen 15 und 50° C lagen sehr gut auf einer geraden Linie. Die zahlreich durchgeführten Kontrollmessungen ergaben Abweichungen in den Werten des T.-K. von $\pm$ 0,00001. Später wurde das Temperaturintervall unter Verwendung einer Kältemischung bis auf — 10° C erweitert, ohne daß eine merkliche Abweichung vom linearen Verlauf eintrat.

Es wurden T.-K.-Messungen an thermisch verschieden behandelten Drähten ausgeführt. Oft ist es nötig, besonders bei sehr dünnen Drähten, die beim Ziehprozeß in der Platinseele entstandenen Spannungen, die beim Abätzen leicht zum Zerreißen führen, zu beseitigen. Zu diesem Zwecke wurde der Draht vor dem Abätzen auf einem bis zur Rotglut erhitzten Blech „angelassen". Ferner wurden die Drähte nach dem Abätzen teilweise einer thermischen Nachbehandlung durch Ausglühen unterzogen („geglühte" Drähte). Die mit der verschiedenen thermischen Behandlung der Drähte Hand in Hand gehenden Änderungen ihrer T.-K. gestatten lehrreiche Rückschlüsse auf die Güte des Ätzverfahrens. Die folgenden Angaben beziehen sich, soweit nichts anderes angegeben wird, ausschließlich auf Drähte, deren Silberhülle nach dem elektrolytischen Verfahren entfernt ist.

In Tabelle 1 sind einige T.-K.-Werte zusammengestellt, die an verschiedenen, aus dem gleichen Draht herausgeschnittenen Stücken gefunden wurden, wobei die Drähte thermisch weder vor- noch nachbehandelt waren.

Tabelle 1.
2 μ-Draht; nicht angelassen, nicht geglüht.

Nr.	T.-K.
1	0,003 42
2	0,003 38
3	0,003 35
4	0,003 33
5	0,003 37

Die gefundenen Werte liegen erheblich unter denen des reinen Platins, dessen T.-K. etwa 0,003 85 beträgt. Das ist darauf zurückzuführen, daß das Platin der W.-Dr. durch einen Zusatz von $^1/_2$ bis 1 % Iridium „ge-

härtet" ist. Die Einzelwerte der Tabelle weichen merklich voneinander ab. Ähnliche Unterschiede fanden wir stets. Die einzelnen Stücke des gleichen Drahtes sind also schon recht verschieden.

Tabelle 2 enthält die Resultate einer Meßreihe, die den Unterschied zwischen geglühten und ungeglühten Drähten zeigt, wenn eine thermische Vorbehandlung nicht stattgefunden hat.

Tabelle 2. Drähte nicht angelassen.

Nr.	Durchmesser μ	Nachbehandlung	T.-K.
1a	1,5	nicht geglüht	0,003 38
1b	1,5	geglüht	0,003 38
2a	1,6	nicht geglüht	0,003 35
2b	1,6	geglüht	0,003 40
3a	1,5	nicht geglüht	0,003 33
3b	1,5	geglüht	0,003 38
4a	4	nicht geglüht	0,003 43
4b	4	geglüht	0,003 51
5a	4	nicht geglüht	0,003 20
5b	4	geglüht	0,003 28

Das Glühen wurde mit einer kleinen Flamme vorgenommen, bei der Leuchtgas ohne Luftzufuhr durch eine feine Öffnung eines zu einer Spitze ausgezogenen Glasrohres strömte. Da diese Art des Glühens zu Verunreinigungen usw. führen könnte, wurde später noch eine andere Methode angewandt (§ 4), wobei sich zeigte, daß die durch das Glühen mit der Gasflamme erhaltenen Resultate nicht auf die spezielle Art des Glühens zurückzuführen sind. Es wurde zunächst der T.-K. des ungeglühten Drahtes gemessen, dann wurde der Draht geglüht, und der T.-K. wurde wieder gemessen. Tabelle 3 zeigt eine andere derartige Meßreihe.

Tabelle 3. 4 μ-Draht; nicht angelassen.

Nr.	Nachbehandlung	T.-K.
1a	nicht geglüht	0,003 34
1b	schwach geglüht	0,003 39
2a	nicht geglüht	0,003 33
2b	schwach geglüht	0,003 38
3a	nicht geglüht	0,003 35
3b	schwach geglüht	0,003 43

Es ist also — mit Ausnahme der Messung Nr. 1 der Tabelle 2 — mit dem Glühen der thermisch nicht vorbehandelten Drähte eine Erhöhung ihrer T.-K.-Werte verbunden. Dieses Verhalten fanden wir bis auf verschwindend wenige Ausnahmen immer wieder. Wir schließen hieraus auf die Reinheit der Platinoberfläche und damit auf die Güte des elektrolytischen Verfahrens. Würden nämlich noch Silberreste

da sein, so würde das beim Glühen zu Legierungsbildung und damit zur Erniedrigung des T.-K. führen. Die im Gegenteil beobachtete Erhöhung steht im Einklang mit Messungen von L. Holborn* an reinem Platin, der nach dem Erhitzen eines 0,1 mm dicken Platindrahtes auf etwa 800° C ein Steigen des T.-K. von 0,003 85 auf 0,003 91 fand und paßt in die von F. Credner** untersuchte Reihe Au, Ag, Cu, Ni, bei der der T.-K. von gezogenen, harten Drähten kleiner ist als der von erhitzten, weichen Drähten. Ergänzend sei noch auf eine Arbeit von H. Kleine*** hingewiesen, der bei starker Gasabgabe eines Platindrahtes durch Erhitzen im Vakuum eine Steigerung des T.-K. um 10 % findet.

Beim Glühen der Drähte muß man sorgfältig darauf achten, daß an den Lötstellen keine Legierungsbildung stattfindet. Anderenfalls kann durch das Glühen statt einer Erhöhung eine Erniedrigung des T.-K.-Wertes hervorgerufen werden. Ebenso ergibt sich durch das Glühen eine Erniedrigung des T.-K.-Wertes, wenn der geglühte Draht nicht nach dem elektrolytischen Verfahren, sondern in Säure abgeätzt ist. Wir halten das für ein sicheres Zeichen dafür, daß bei dem Säureverfahren die Silberhülle nicht restlos entfernt wird. Schon Friese und Waetzmann haben entsprechende Angaben gemacht.

Sie fanden beispielsweise an Drähten, die weder angelassen noch nach dem Abätzen geglüht waren, Werte von 0,0038, an nicht angelassenen aber nachher geglühten Drähten Werte von 0,0034.

Ferner fanden sie an Drähten, die angelassen und geglüht waren, Werte von 0,0024. Das führt uns auf die Untersuchung des Einflusses, den das vorherige „Anlassen" der Drähte auf ihren T.-K.-Wert hat. Tabelle 4 enthält eine orientierende Meßreihe, die zunächst ein klares Bild der Vor-

Tabelle 4. 4 μ-Draht; bei Rotglut angelassen.

Nr.	Nachbehandlung	T.-K.
1a	nicht geglüht	0,003 28
1b	geglüht	0,003 17
2a	nicht geglüht	0,003 30
2b	geglüht	0,003 22
3a	nicht geglüht	0,003 23
3b	geglüht	0,003 10
4a	nicht geglüht	0,003 27
4b	geglüht	0,003 17

* L. Holborn, Ann. d. Phys. **59**, 145, 1919.
** F. Credner, ZS. f. phys. Chem. **82**, 457, 1913.
*** H. Kleine, ZS. f. Phys. **33**, 391, 1925.

gänge zu geben scheint. Das Anlassen geschah auf einem zur Rotglut erhitzten Blech, das Glühen wieder in der Gasflamme.

Im Gegensatz zu den an nicht angelassenen Drähten gemachten Beobachtungen werden also an angelassenen Drähten die T.-K.-Werte durch das nachherige Glühen herabgesetzt. Es hat demnach den Anschein, daß schon beim Anlassen eine Legierungsbildung stattfindet, indem Silber in den Kern hineindiffundiert und daß diese Legierungsbildung durch das Glühen verstärkt wird. Freilich werden unseres Wissens die W.-Dr. schon bei dem Herstellungsprozeß höheren Temperaturen ausgesetzt, so daß der Einfluß des Anlassens der nichtabgeätzten Drähte in Wirklichkeit sehr schwer zu übersehen ist. Läßt man den Draht nur flüchtig an, ohne das Blech zur Rotglut kommen zu lassen, so bleibt das ohne merklichen Einfluß, d. h. der T.-K. des (elektrolytisch) abgeätzten Drahtes wird durch das Glühen wieder vergrößert.

Zur näheren Klärung der Frage wurde jetzt das Anlassen in besser definierter Weise vorgenommen. Die (mit Silberhüllen versehenen) Drähte wurden 10 oder 30 Minuten lang in einen elektrischen Ofen (Silitrohr von 50 cm Länge und 2,5 cm innerem Durchmesser) gelegt, dessen Temperatur mit Thermoelement gemessen wurde. Für etwa 15 cm Länge war sie konstant. Das nachherige Glühen (Rotglut) geschah wieder in der Gasflamme. Es zeigte sich wieder, daß das Verhalten der Drähte in hohem Maße von der Höhe der Anlaßtemperatur abhängt.

Bei Anlaßtemperaturen von 400 und 525° C und bei Anlaßdauern bis zu 30 Minuten wurden keine Abweichungen gegen nicht angelassene Drähte gefunden. Es wurden hierbei namentlich 4 μ-Drähte verschiedener Herkunft untersucht. Die Elektrolyse ging glatt vonstatten, und die nachherige mikroskopische Untersuchung der Drähte ergab nichts Besonderes. Der Drahtrand bleibt gleichmäßig scharf und die Oberfläche erscheint völlig glatt. Tabelle 5 gibt einige Meßresultate.

Bei 600° machten sich schon bei Anlaßdauern von 10 Minuten Schwierigkeiten bei der Elektrolyse (2 Volt-Spannung) bemerkbar. Das Silber ging nicht mehr restlos in Lösung; vielmehr zeigte das Milliamperemeter stundenlang einen Strom von etwa 0,05 mA an. Auch die mikroskopische Untersuchung ergab, daß die Drahtoberfläche nicht mehr glatt, sondern granuliert ist, ähnlich wie die eines von Säure zerfressenen Metalls. Ebenso war im Mittel eine kleine Abnahme der Durchmesser der Drähte zu konstatieren. Bei 700° traten die gleichen Schwierigkeiten in stark erhöhtem Maße auf. Trotzdem wurden einige Messungen ausgeführt, die, wie zu erwarten, ein Absinken der T.-K.-Werte bei geglühten gegenüber ungeglühten Drähten

Tabelle 5. 4 μ-Drähte verschiedener Herkunft; angelassen.

Nr.	Vorbehandlung	Nachbehandlung	T.-K.
1a	400° 30 Min.	nicht geglüht	0,00339
1b		geglüht	0,00342
2a		nicht geglüht	0,00338
2b		geglüht	0,00342
3a		nicht geglüht	0,00294
3b		geglüht	0,00299
4a		nicht geglüht	0,00292
4b		geglüht	0,00298
5a	525° 30 Min.	nicht geglüht	0 00344
5b		geglüht	0,00348
6a		nicht geglüht	0,00341
6b		geglüht	0,00346
7a		nicht geglüht	0,00294
7b		geglüht	0,00295
8a		nicht geglüht	0,00294
8b		geglüht	0,00296

ergaben. Eine Erhöhung der bei der Elektrolyse angelegten Spannung auf 4 Volt ergab in der Elektrolyse insofern scheinbar bessere Resultate, als sich wieder Erhöhung der T.-K.-Werte nach dem Glühen einstellte; mit Sicherheit freilich nur bei stärkerem Glühen (helle Rotglut). Man könnte vielleicht daran denken, daß ganz geringe Silberreste vollkommen verdampfen oder daß die Wirkung der von ihnen verursachten Legierungsbildung durch die Wirkung des Weicherwerdens des Platins beim Glühen überkompensiert wird. Es wurde mehrfach festgestellt, daß an dem gleichen Draht schwaches Glühen eine Abnahme, nachheriges stärkeres Glühen eine Zunahme des T.-K.-Wertes über den ursprünglichen Wert (ungeglüht) hinaus verursachte. Allerdings erscheint das Verdampfen, jedenfalls sobald es sich um etwas größere Silberreste handelt, ziemlich unwahrscheinlich, da das Glühen nur wenige Sekunden dauerte. Man könnte sich dann vielleicht die Vorstellung bilden, daß bei schwächerem Glühen Mischkristallbildung und dadurch Legierungsbildung eintritt, bei stärkerem Glühen aber die Mischkristalle zerfallen und das Silber ganz an die Oberfläche gedrängt wird und dort auf den Wert des T.-K. keinen Einfluß mehr ausübt. Man könnte dann erwarten, daß bei abwechselnd stärkerem und schwächerem Glühen des gleichen Drahtes ein abwechselndes Fallen und Steigen seines T.-K. eintritt. In der Tat wurde dieses Verhalten in mehreren Beobachtungsreihen gefunden. Tabelle 6 gibt ein Beispiel.

Trotzdem sind wir uns darüber klar, daß bei der Kompliziertheit der Vorgänge und der Vielgestaltigkeit der Ergebnisse unsere Deutungsversuche über den Rahmen von Vermutungen kaum hinausgehen. Leider

war es uns nicht möglich, Wollastonmaterial zu bekommen, dessen Vorgeschichte (Herstellungsverfahren in thermischer Beziehung) genau bekannt war.

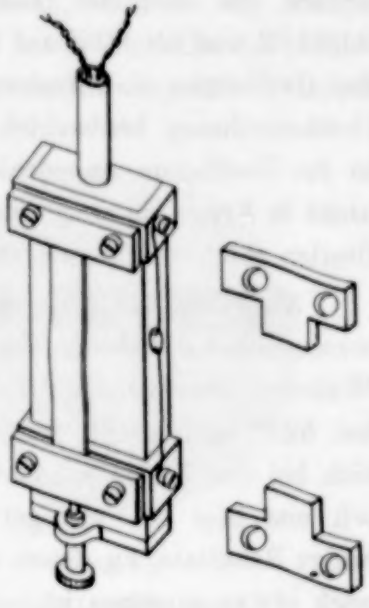
Tabelle 6. 6 μ-Draht; 30 Minuten bei 600° angelassen.

Nr.	Nachbehandlung	T.-K.
1a	nicht geglüht	0,00301
1b	stark geglüht	0,00306
1c	schwach geglüht	0,00301
2a	nicht geglüht	0,00299
2b	schwach geglüht	0,00292
2c	stark geglüht	0,00309
2d	schwach geglüht	0,00305
2e	stark geglüht	0,00306
2f	schwach geglüht	0,00302
2g	stark geglüht	0,00305

Bei Anlaßtemperaturen von 800° und längerer Anlaßdauer wurden die Drähte bei der Elektrolyse zerstört. Der Draht riß plötzlich (auch bei ganz geringem Stromdurchgang) zuweilen gleichzeitig an mehreren Stellen. Hier dürfte das Platin fast vollständig vom Silber zersetzt sein, so daß alles in Lösung geht, bzw. die wenigen übrigbleibenden, silberarmen Mischkristalle und die reinen Platinkristalle zum Zusammenhalt des Drahtes nicht mehr ausreichen. Unterbricht man die Elektrolyse, bevor der Draht zerfällt und mißt die T.-K., so zeigt sich, wie zu erwarten, ein Sinken nach dem Glühen.

§ 4. Ätzverfahren und Messung von Temperaturkoeffizienten an Platinfolien. Während wir bei Drähten mit dem Säureverfahren auch in den günstigsten Fällen nicht die gleich guten Ergebnisse erzielten wie mit dem elektrolytischen Verfahren, war es bei den Folien möglich, auch mit dem Säureverfahren vollkommen silberfreie Kerne zu erhalten. Wir schließen das aus mikrophotographischen Oberflächenaufnahmen und aus T.-K.-Messungen. Allerdings erschien die Oberfläche der Kerne von vornherein nicht immer metallisch völlig blank, sondern stellenweise bräunlich gefärbt. Es mußte kochende, konzentrierte Salpetersäure verwendet werden. Die hierbei auftretende stürmische Gasentwicklung hielten die Folien gut aus, wenn das eine Ende des Bandes (2 mm breit, etwa 30 mm lang) frei war, so daß es ungehemmt allen Strömungen folgen konnte. Dagegen wurden Drähte fast stets zerstört. Wurde bei ihnen das eine Ende frei gelassen, so blieben zwar kleinere Stücke von dickeren Drähten erhalten, rollten sich aber spiralförmig auf, so daß ein weiteres Arbeiten mit ihnen fast unmöglich war.

Es wurde dann das elektrolytische Verfahren an Platinfolien ausprobiert; auch hier hat es sich sehr gut bewährt. Freilich beansprucht es eine viel längere Zeit als das Säureverfahren. Die Rechnung ergibt für Abscheidung einer Silberschicht von 40 mm Länge, 4 mm Breite und 0,1 mm Dicke bei 5 mA Stromstärke eine Zeitdauer von etwa $8^1/_2$ Stunden. Wir ließen die Folien in der Regel eine Nacht hindurch in der Elektrolyse. Dem Nachteil der längeren Zeitdauer steht der Vorteil gegenüber, daß die Kerne meist eine metallisch-blankere Oberfläche zeigten, als dies bei den säuregeätzten Folien der Fall war. Da es überdies wünschenswert erschien, Folien und Drähte einer gleichen Behandlung zu unterwerfen, wurden im folgenden die meisten Folien (Stücke von 4 mm Breite) ebenfalls elektrolytisch geätzt.



a b

Fig. 3.
Verstellbarer Folienhalter zum Klemmen (a) bzw. Auflöten (b) von Wollastonfolien.

Zur Messung des T.-K. wurde die geätzte Folie nach mehrmaligem Waschen in heißem Wasser und reinem Alkohol an den in Fig. 3 skizzierten Folienhalter aus Fiber befestigt; eine Stellvorrichtung sowie auswechselbare Messingplatten ermöglichten es, Folien verschiedener Länge nach Wahl zwischen die in Fig. 3a eingezeichneten Platten zu klemmen oder auf die Ansätze der daneben (Fig. 3b) gezeichneten Platten zu löten. Zur Messung des Widerstandes ist ein doppelter Drahtanschluß vorhanden. Die Befestigung durch Klemmen gewährt die Vorteile, daß die Folie nach der Messung herausnehmbar ist und daß keine Legierungsbildung an den Befestigungsstellen eintritt. Die Messungen erfolgten in ganz ähnlicher Weise wie bei den Drähten. Wegen der Kleinheit des Widerstandes W der Folien (30 mm . 4 mm . 1 μ) wurde er in einer Thomsonbrücke gemessen. Die in verschiedenen Meßreihen an der gleichen Folie gefundenen T.-K.-Werte unterscheiden sich maximal um etwa $^1/_9$%. Bei geklemmten Folien streuten die Punkte einer Meßreihe dann, wenn die Folie (1 μ) direkt zwischen die Platten des Halters geklemmt wurde; durch Zwischenlegen von Stanniol konnte dieser Übelstand beseitigt werden. Die Meßpunkte einer so geklemmten Folie streuten durchschnittlich nicht mehr als die einer gelöteten.

Nach schwachem Glühen einer Folie mit einer Gasflamme ergab sich ein Steigen des T.-K. von 0,00275 auf 0,00280. Da diese Art des Glühens nicht einwandfrei schien, wurde später, wie schon in § 3 erwähnt, folgende Methode angewandt: Die Folie, deren T.-K. ohne Glühen bereits gemessen war, wurde ausgeklemmt und in einem Schiffchen aus Porzellan für etwa 30 Minuten in den elektrisch geheizten Ofen gebracht. Dann wurde sie wieder in den Halter eingeklemmt, und der T.-K. wurde erneut gemessen. Der Sinn der Änderung war der gleiche wie bei dem eben erwähnten schwachen Glühen mit der Gasflamme, nur war die Änderung prozentual größer. So stieg der T.-K. bei 600° beispielsweise von 0,00345 auf 0,00362 und bei 800° auf 0,00379. Bei starkem Glühen der Drähte mit der Gasflamme sind Änderungen im gleichen Sinne und von der gleichen Größenordnung beobachtet worden. Damit ist gezeigt, daß das Glühen in der Gasflamme unbedenklich war. Direktes elektrisches Glühen kommt nicht in Frage, da wegen des Temperaturabfalls die Folie an verschiedenen Stellen sehr verschieden stark erwärmt wird.

An (ebenfalls im elektrischen Ofen) angelassenen Folien wurde im wesentlichen das gleiche Verhalten festgestellt wie an angelassenen Drähten. Während aber an den Drähten ein Einfluß des Anlassens auf den T.-K. bei 525° noch nicht, sondern erst bei 600° gefunden wurde, machte es sich bei den Folien schon von 500° an bemerkbar. Im übrigen begnügten wir uns hier mit weniger ausgedehnten Messungen. Tabelle 7 enthält einige Resultate, zu denen nach den in § 3 gemachten Ausführungen kaum noch etwas zu sagen ist.

Tabelle 7. 1 μ-Folien.

Nr.	Ätzverfahren	Befestigung	Vorbehandlung	Nachbehandlung	T.-K.
1a	Säure	gelötet	nicht angelassen	nicht geglüht	0,002 77
1b				Gasflamme	0,002 80
2a	elektrolytisch	geklemmt	500°, 30 Min.	nicht geglüht	0,003 17
2b				625° im Ofen	0,003 03
2c				800° im Ofen	0,003 03
3a	elektrolytisch	geklemmt	nicht angelassen	nicht geglüht	0,003 45
3b				600° im Ofen	0,003 62
3c				800° im Ofen	0,003 79

Bemerkt sei, daß die zu den drei Meßreihen der Tabelle 7 benutzten Folien drei verschiedenen Sendungen der gleichen Firma entnommen waren. Die Unterschiede in den Absolutwerten der T.-K. sind erstaunlich groß.

§ 5. Mikroskopische Untersuchungen an Drähten und Folien.

Für die mikroskopischen Untersuchungen wurde ein Mikroskop der Firma

C. Zeiss, Jena, mit apochromatischen Objektiven von 20- bis 120facher Eigenvergrößerung benutzt. In Verbindung mit zwei verschiedenen Okularschraubenmikrometern ergab es etwa 1300- bzw. 1800fache Vergrößerung. Für die Aufnahmen wurde das photographische Okular „Phoku" verwendet, das mit seinem Negativsystem 6,2 in Verbindung mit dem Apochromaten von der Eigenvergrößerung 120 etwa 800fache Vergrößerung ergab. Die Beleuchtung erfolgte mit einem Vertikalilluminator nach Beck.

Friese und Waetzmann hatten festgestellt, daß die W.-Dr. oft derartige Schwankungen in der Dicke aufwiesen, daß sie für feinere Meßzwecke völlig unbrauchbar waren. Wir haben deshalb zahlreiche Dickenmessungen mit dem Okularschraubenmikrometer ausgeführt. Dabei

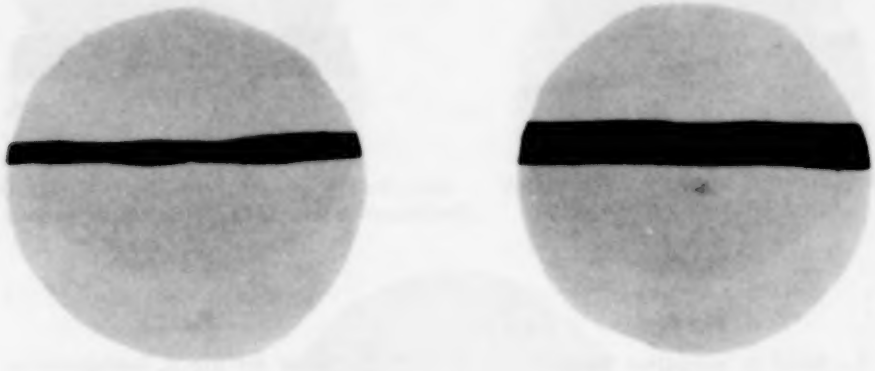


Fig. 4. Fig. 5.

Dickenschwankungen des gleichen Wollastondrahtes (nominell 4 μ).

zeigten sich in dem Material, das wir uns beschaffen konnten, sehr erhebliche Unterschiede, wobei wir den Eindruck haben, daß das in neuerer Zeit gelieferte Material wieder besser ist. Von manchen Stellen erhielten wir vielfach Material, in dem die Schwankungen im Durchmesser über 10 % kaum herausgingen; dann wieder kam uns Material in die Hände, in dem Schwankungen bis zu 100 % keine Seltenheit waren; zuweilen war es — bei guter Konstanz der Dicke — sowohl gegen die Behandlung in Säure als auch in Elektrolyse so wenig widerstandsfähig, daß nur ganz kurze Stücke der näheren Untersuchung zugänglich gemacht werden konnten.

Die Fig. 4 und 5 zeigen einen extremen Fall von Dickenschwankungen. Die beiden photographierten Stücke sind ein und demselben Draht (nominell 4 μ) entnommen und lagen etwa 2 cm voneinander entfernt.

Man muß übrigens darauf achten, daß die Drähte durch Druck auf die Deckgläschen nicht breitgequetscht werden. Die Fig. 6 und 7 zeigen einen 2 μ-Draht, zunächst ungequetscht und dann (die gleiche Stelle) breitgedrückt. Bei weiterer Verstärkung des Druckes werden die Drähte zerstört.

Um die Dickenschwankungen einer Folie der Messung zugänglich zu machen, wurden im Metallographischen Institut* der hiesigen Techn. Hochschule Präparate in folgender Weise hergestellt: Die ungeätzte Folie wurde in Woodsches Metall eingeschmolzen, mit einer Fassung versehen

Fig. 6.
2 μ-Draht in normalem Zustand.

Fig. 7.
2 μ-Draht der Fig. 6, breitgedrückt.

und in einer Querschnittsebene bis zur feinen Politur geschliffen. Der auf diese Weise erhaltene Schliff wurde bei verschiedenen Vergrößerungen photographiert. Der deutlichen Sichtbarkeit wegen wurden nicht Folien von 1 μ, sondern von 2 μ nomineller Dicke verwendet, und zwar solche mit Gold- und Platinkern. Gold besitzt gegenüber Platin den Vorzug besserer Sichtbarkeit im reflektierten Licht. Die Fig. 8 und 9 geben ein Beispiel für das Aussehen der Mikrophotographien. In Fig. 8 (etwa 120fache Vergrößerung) sieht man außen das Woodsche Metall (dunkel), dann die Silberschicht (hell) und innen als schwarze Ader die 2 μ-Goldfolie. Fig. 9 (etwa 800fache Vergrößerung) zeigt deutlich die Dickenschwankungen

* Herrn Professor Sauerwald möchten wir für mannigfache freundliche Beratung herzlich danken. Ebenso haben wir dem Oberassistenten des Physikalischen Instituts, Herrn Dr. J. Friese, für seine wertvolle Hilfeleistung zu danken.

an einer Stelle der Goldfolie. Die schräg zur Richtung der Folie verlaufenden Bänder sind Schliffspuren.

Zur Klärung der Frage, ob beim Schleifen wegen der Härteunterschiede das Querschnittsbild eine wesentliche Veränderung erfährt, wurde die Grenze zwischen Woodmetall und Silber mit 800facher Vergrößerung photographiert (Fig. 10). Die Aufnahme zeigt eine vollkommen scharfe,

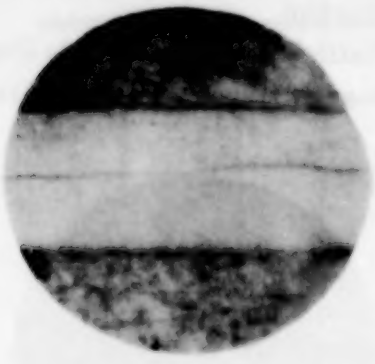


Fig. 8.

2 μ-Goldfolie mit Silberhülle, in Woodsches Metall eingeschmolzen (Vergrößerung etwa 120fach).

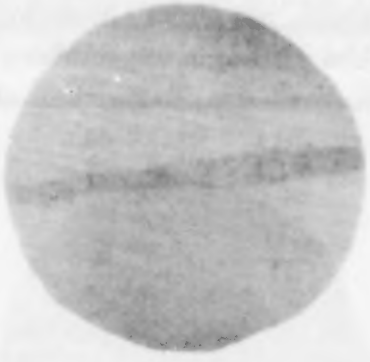


Fig. 9.

Folie der Fig. 8 bei 800facher Vergrößerung (Dickenschwankungen).

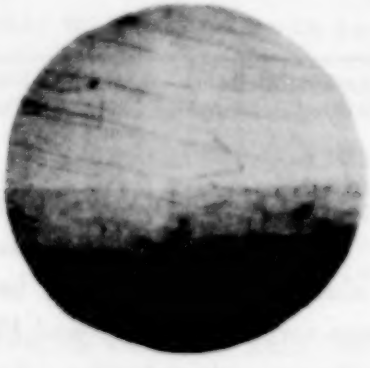


Fig. 10.

Grenze zwischen Woodmetall und Silberhülle (Vergrößerung 800fach).

geradlinige, also undeformierte Begrenzung; man darf daher annehmen, daß die Folienquerschnitte der Aufnahme den tatsächlichen entsprechen.

Wegen der geringen Helligkeitsunterschiede zwischen Platin und Silber im reflektierten Licht sind die Aufnahmen bei Platinfolien viel schwieriger; die bei der Untersuchung von Schliffen in der Metallographie üblichen Ätzverfahren (mit alkoholischer Salpetersäure u. a.) lieferten keine brauchbaren Ergebnisse. Am besten gelangen die Aufnahmen bei

Schliffen, die kurze Zeit an der Luft gelegen hatten, bei denen das Silber also vermutlich bereits etwas oxydiert war.

Die Dickenschwankungen in den Platinfolien waren größer als bei Goldfolien; Querschnitte wie in Fig. 11 wurden öfter gefunden. Dickenmessungen mit dem Okularschraubenmikrometer ergaben Werte von 1,2 bis 3,00 μ bei 2 μ nomineller Dicke.

In der gleichen Weise wie bei Folien wurden Präparate von Drähten hergestellt, um ihren Querschnitt zu untersuchen.

Um die Legierungsbildung zwischen Platin und Silber, die als Ursache des Sinkens des T.-K. nach dem Glühen angelassener Folien vermutet

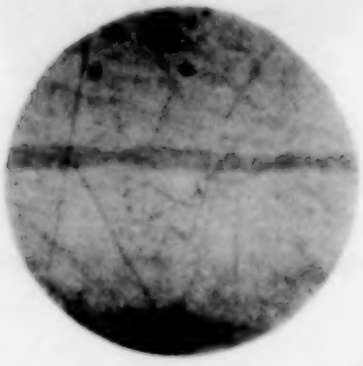


Fig. 11.
Dickenschwankungen einer 2 μ-Platinfolie (Vergrößerung 800fach).

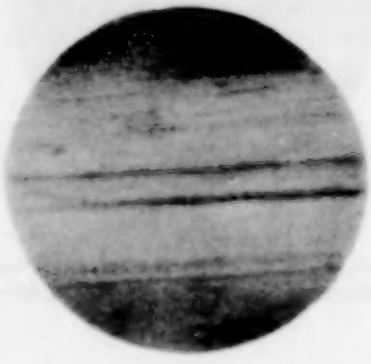


Fig. 12.
Legierungsbildung Silber-Platin bei angelassener Folie (Vergrößerung 800fach).

wird, sichtbar zu machen, wurde eine Folie mit Silberhülle im elektrischen Ofen 30 Minuten lang bei 700° angelassen und dann ein Schliff hergestellt. Fig. 12 gibt eine Probe. Während bei den nicht angelassenen Folien eine scharfe Grenze zwischen Silber und Platin vorhanden ist, kann man hier deutlich drei Phasen unterscheiden: Außen Silber, innen Platin, dazwischen eine unscharf begrenzte, etwa 0,2 μ dicke Schicht von Mischkristallen, die durch Hineindiffundieren des Silbers in das Platin entstanden ist. Durch diese Aufnahme ist die als Ursache des Sinkens des T.-K. bei angelassenen Folien vermutete Legierungsbildung nachgewiesen. Bei genügend langem Glühen würde die mittlere Phase — unlegiertes Platin — allmählich ganz verschwinden. Durch Vergleich von Aufnahmen verschieden lange angelassener Folien hat man ein Mittel, die Geschwindigkeit des Diffusionsvorganges bei einer bestimmten Temperatur zu messen.

Zum Zwecke der Bestimmung der Durchschnittsdicke von Folien wurden Wägungen an den mikrochemischen Waagen von Kuhlmann bzw.

Bunge im organisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule bzw. in der medizinischen Klinik der Universität ausgeführt. Länge und Breite wurden mikroskopisch ausgemessen und die Dicke wurde berechnet, indem das spezifische Gewicht des kompakten Materials zu 21,4 eingesetzt wurde. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8.

Werte der Durchschnittsdicke von Platinfolien (nominell 1 μ).

Nr.	Gewicht mg	Länge mm	Breite mm	Dicke μ
1	2,611	29,60	3,80	1,076
2	3,114	31,15	4,20	1,10
3	2,323	28,20	4,06	0,99
4	2,493	29,10	4,40	1,07
5	2,690	25,65	4,25	1,15
6	2,928	28,30	4,50	1,074

Die Daten der Dickenbestimmung wurden durch Widerstands- und T.-K.-Messungen auch zur Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes verwendet. Die Ergebnisse enthält Tabelle 9.

Tabelle 9.

Spezifischer elektrischer Widerstand σ von ungeglühten Platinfolien.

Nr.*	$W(0)$	T.-K.	$W(18)$	$10^4\,\sigma(18)$
1	0,9644	0,003 33	1,0223	0,141
2	0,8434	0,003 49	0,8964	0,133
3	0,8872	0,003 56	0,9440	0,134
4	0,8512	0,003 40	0,9034	0,146
5	0,6770	0,003 45	0,7190	0,137

$W(0)$ und der T.-K.-Wert sind nach der Methode der kleinsten Quadrate direkt ermittelt und daraus ist $W(18)$ berechnet.

§ 6. Bemerkungen über Widerstandsthermometer. Zum Schluß möchten wir noch zwei mit unserem eigentlichen Thema nur in losem Zusammenhang stehende Bemerkungen machen.

1. Um einen Überblick über den Trägheitsunterschied zwischen einem Folien- und einem Drahtthermometer zu geben, wurde ein 4 μ-Draht und eine 1 μ-Folie in folgender Weise mit einem Quecksilberthermometer verglichen.

* Die Nummern entsprechen denen der Tabelle 8.

Die drei Thermometer wurden in ein geschlossenes Metallgefäß gebracht und dieses in ein angeheiztes Wasserbad von annähernd konstanter Temperatur gesetzt, so daß im Innern des Metallgefäßes die Temperatur allmählich sich der Außentemperatur annäherte. Das Drahtthermometer war in die Wheatstonesche Brückenanordnung, das Folienthermometer in die Thomsonbrücke geschaltet; bei beiden waren $W(0)$ und der T.-K. vorher bestimmt worden. Die Messung wurde von vier Personen ausgeführt; je einer bestimmte den Widerstand eines der beiden W.-Th. dann, wenn das Galvanometer durch Null ging, während ein dritter die zugehörigen

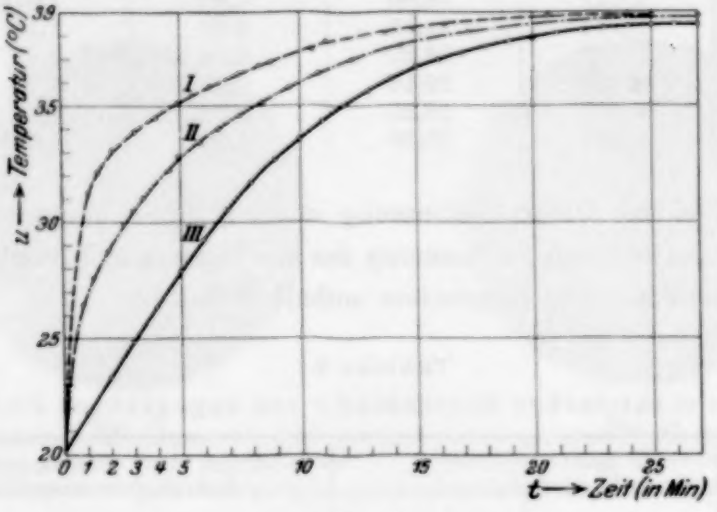


Fig. 13.

Vergleich der Trägheiten von Quecksilber-, Folien- und Drahtthermometer.
I. Drahtthermometer. II. Folienthermometer. III. Quecksilberthermometer.

Zeiten notierte. Der vierte las die Temperatur des Quecksilberthermometers von Minute zu Minute ab. Die Widerstände wurden mittels der bekannten Konstanten der W.-Th. in Temperaturen umgerechnet. Das Ergebnis der Messung zeigt Fig. 13; bereits nach einer Minute zeigt das Folienthermometer eine um 5° und das Draht-W.-Th. eine um 9° höhere Temperatur (u) als das Quecksilberthermometer. Erst nach 25 Minuten zeigen die beiden W.-Th. (obwohl das Draht-W.-Th. viel dicker als das Folien-W.-Th. ist) die gleiche Temperatur, während das Quecksilberthermometer noch im Steigen begriffen ist. Die Geschwindigkeit des Temperaturanstieges im Anfangspunkte, in dem alle drei Thermometer bei gleicher Eigentemperatur dem gleichen Wärmeeinfluß ausgesetzt sind, könnte als reziprokes Maß für die Trägheit verwendet werden; da

dort eine genaue Bestimmung unmöglich ist, wurden die Werte von $\frac{du}{dt}$ für $t = {}^1/_2$ min ausgewertet. Es ergibt sich: Für das Drahtthermometer $\frac{du}{dt} = 8{,}9^0/\text{min}$, für das Folienthermometer $\frac{du}{dt} = 5{,}1^0/\text{min}$, für das Quecksilberthermometer $\frac{du}{dt} = 1{,}6^0/\text{min}$.

2. Friese und Waetzmann* haben das Verhältnis der Temperaturamplitude (T.-A.) des aus einem zylinderförmigen Draht bestehenden W.-Th. zur T.-A. der umgebenden Luft unter bestimmten Grenz- (Übergangs-) Bedingungen berechnet. Neben der Stetigkeit der Wärmeströmung setzten sie für die Grenzfläche Metall-Gas ($r = R$) $u_1 = u_2$ ein. Wir haben nun die Rechnung auch für den Fall durchgeführt, daß in der Grenzfläche ein Temperatursprung stattfindet, obwohl Friese und Waetzmann auf Grund gewisser Abschätzungen angeben, daß die Annäherung der theoretischen Resultate an ihre experimentellen Ergebnisse mit anderen als den von ihnen angenommenen Grenzbedingungen geringer werden dürfte. Das hat sich bestätigt. Trotzdem scheint es uns nicht überflüssig, das Resultat der Rechnung für den Fall eines Temperatursprunges kurz anzugeben. Die Buchstabenbezeichnungen sind die gleichen wie bei Friese-Waetzmann; auch bezüglich aller Einzelheiten verweisen wir, um uns möglichst kurz fassen zu können, auf die zitierte Arbeit.

Die Differentialgleichung der Wärmebewegung in den beiden Medien lautet:

$$k_n^2 \Delta u_n = \frac{\partial u_n}{\partial t}; \quad k_n^2 = \frac{\lambda_n}{\varepsilon_n c_n}; \quad \begin{matrix} n = 1: \text{ Metall,} \\ n = 2: \text{ Gas.} \end{matrix}$$

Verlangt man, wie es dem physikalischen Vorgange entspricht, im Innern des Drahtes endliche Temperatur ($r = 0$: u endlich) und ungestörten Temperaturverlauf in großer Entfernung vom Draht ($r = \infty$: $u_1 = u_0 + U e^{i\nu t}$), so hat die Differentialgleichung folgende Lösungen:

$$u_1 = A_1 J_0\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_1} r \sqrt{-i}\right) e^{i\nu t} + u_0, \tag{1}$$

$$u_2 = A_2 H_0^{(2)}\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_2} r \sqrt{-i}\right) e^{i\nu t} + U e^{i\nu t} + u_0. \tag{2}$$

* J. Friese und E. Waetzmann, ZS. f. Phys. **31**, 50, 1925.

Für $r = R$ werden als Grenzbedingungen ein Temperatursprung und Stetigkeit der Wärmeströmung angenommen. Also

$$\lambda_1 \cdot \frac{\partial u_1}{\partial r} = h\,(u_2 - u_1); \quad h\text{: Wärmeübergangskonstante } [h] = [\text{cal/cm}^2\,\text{sec Grad}] \tag{3}$$

und

$$\lambda_1 \frac{\partial u_1}{\partial r} = \lambda_2 \frac{\partial u_2}{\partial r}. \tag{4}$$

Für die gesuchte Konstante A_1 ergibt sich dann aus (1), (2), (3) und (4):

$$A_1 = \frac{h\,U\,\frac{\lambda_2}{k_2}\,H_0^{(2)'}\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_2}\,R\sqrt{-i}\right)}{\frac{\lambda_1}{k_1}\cdot\frac{\lambda_2}{k_2}\cdot\frac{\sqrt{\nu}}{2}\cdot J_0'\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_1}\cdot R\cdot\sqrt{-i}\right)\cdot H_0^{(2)'}\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_2}R\cdot\sqrt{-i}\right)+h\frac{\lambda_2}{k_2}J_0\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_1}R\cdot\sqrt{-i}\right)H_0^{(2)'}\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_2}R\sqrt{-i}\right)-h\frac{\lambda_1}{k_1}J_0'\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_1}R\sqrt{-i}\right)H_0^{(2)}\left(\frac{\sqrt{\nu}}{k_2}R\sqrt{-i}\right)} \tag{5}$$

Durch Reihenentwicklung und unter gewissen Vernachlässigungen ergibt sich für die Größe der T.-A. im W.-Th.

$$|A_1| = \frac{U}{\sqrt{\left(1+\frac{\pi^2}{4}\frac{\varepsilon_1 c_1}{\lambda_2}n R^2\right)^2 + \left(\pi\frac{\varepsilon_1 c_1}{\lambda_2}n R^2 \ln\left\{\gamma\sqrt{\frac{\pi c_p \varepsilon_2}{2\lambda_2}}\right\} - \frac{1}{h}\pi\varepsilon_1 c_1 n R\right)^2}} \tag{6}$$

und für das Verhältnis V der mittleren T.-A. des W.-Th. zur T.-A. im Gase:

$$V = \frac{|A_1|}{U} = \frac{1}{\sqrt{\left(1+\frac{\pi^2}{4}\frac{\varepsilon_1 c_1}{\lambda_2}n R^2\right)^2 + \left(\pi\cdot\frac{\varepsilon_1 c_1}{\lambda_2}n R^2 \ln\left\{\gamma\sqrt{\frac{\pi c_p \varepsilon_2}{2\lambda_2}}\right\} - \frac{1}{h}\pi\varepsilon_1 c_1 n R\right)^2}} \tag{7}$$

Diese Formel stimmt mit der von Friese-Waetzmann [S. 57, Formel (31)] genau überein bis auf das in (7) vorhandene Zusatzglied mit der Wärmeübergangskonstanten h; für $h \to \infty$ geht die Grenzbedingung (3) über in die von Friese-Waetzmann angesetzte und die Formel (7) für V in das dort angegebene Resultat. Das nach (7) berechnete Verhältnis V muß immer kleiner sein als das der Ableitung von Friese-Waetzmann, weil das logarithmische Glied für die in Frage kommenden Werte von c, λ, n und R immer negativ ist. Hierdurch würden die von Friese-Waetzmann angegebenen Unterschiede zwischen Experiment und Theorie in der Tat um (im günstigsten Falle) etwa 5 % größer werden. Mit dieser Feststellung soll aber noch kein Urteil darüber abgegeben sein, welche Grenzbedingung den tatsächlichen Verhältnissen besser angepaßt ist.

Einige der in der vorliegenden Arbeit benutzten Meßapparate sind uns von der Helmholtz-Gesellschaft zur Verfügung gestellt worden, wofür wir herzlichst zu danken haben.

Breslau, Phys. Inst. der Techn. Hochschule, 14. September 1929.

Zur Frage der großen Beweglichkeit des Wasserstoff- und Hydroxylions in wässeriger Lösung.

Von **H. Zahn** in Kiel.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. September 1929.)

Akzeptiert man die mehrfach vertretene Auffassung, daß in Säurelösungen Hydroxoniumionen vorhanden sind, die ständig mit Wassermolekülen Protonen austauschen, so wird der Transport positiver Elektrizität auf zwei Trägerarten verteilt. Nach Rechnungen von Hückel müßte der von den Protonen herrührende Betrag in Wechselfeldern sehr hoher Frequenz abnehmen. Im folgenden werden Versuche mitgeteilt, nach denen bei Schwingungen, die einer Wellenlänge von 4 cm entsprechen, eine Abnahme des Leitvermögens noch nicht zu beobachten ist.

Die Beweglichkeit eines Ions wird bekanntlich in primitivster Weise durch Anwendung des einfachen Stokesschen Gesetzes mit dem Radius des Ions und dem Reibungskoeffizienten des Lösungsmittels in Beziehung gesetzt. Der Umstand, daß dieses Verfahren, für dessen Berechtigung die weitgehende Gültigkeit der Waldenschen Regel spricht, nicht streng sein kann und daher auch Verbesserungen unterzogen worden ist, tut seiner Brauchbarkeit als bequemer Näherungsregel keinen Abbruch. Nun wird für das Wasserstoffion angenommen, daß es sich in wässeriger Lösung nicht nur als Proton vorfindet, sondern vorwiegend in Verbindung mit einem Wassermolekül als Hydroxoniumion H_3O. Nach Fajans* ist dessen Volumen in Wasser deutlich größer als z. B. das des Na-Ions, so daß seine Grenzbeweglichkeit sich bei normaler Temperatur unter alleiniger Zugrundelegung des Stokesschen Gesetzes auf weniger als 40 berechnet, während der experimentell ermittelte Wert für das Wasserstoffion in älterer Vorstellung 315 beträgt. Die Annahme liegt daher nahe, daß der Transport positiver Elektrizität in einem elektrischen Felde nur zum Teil direkt von den Hydroxoniumionen besorgt wird, im wesentlichen aber von Protonen, die infolge der Temperaturbewegung als ständig im Austausch zwischen Wassermolekülen befindlich zu denken wären. Eine entsprechende Darstellung kann auch für das Hydroxylion gegeben werden, indem es als Wassermolekül aufgefaßt wird, das ein Proton verloren hat.

Diese schon früher mehrfach ausgesprochenen Überlegungen sind erst vor kurzem von Hückel** quantitativ gefaßt worden, wobei allerdings eine Vereinfachung der heute naheliegenden Vorstellungen über die

---

* K. Fajans, Die Naturwissenschaften **9**, 734, 1921.

** E. Hückel, Bericht über die 33. Hauptversammlung d. Deutsch. Bunsen-Ges. zu München. Verlag Chemie, Berlin 1928, S. 126.

Gruppierung der Ladungen im Ion vorgenommen wurde. So wird das H_3O-Ion als eine Kugel betrachtet, welche das positive Proton in einem gewissen Abstand vom Mittelpunkte trägt. Außer der fortschreitenden Bewegung des Ions in der Richtung des wirkenden Feldes kommt noch ein Drehmoment auf die Kugel zustande und dadurch eine Anreicherung der Protonen in der Gesamtfiguration in dem Sinne, daß bei dem ständig stattfindenden Austausch von Protonen zwischen den H_3O-Ionen und den Wassermolekülen im Mittel mehr Protonen in der Richtung des äußeren Feldes als gegen dasselbe fliegen. Es stellt sich daher die Beweglichkeit dar durch die Summe* zweier Glieder, deren erstes als Ionencharakteristikum außer der Ladung nur den Radius des Hydroxoniums enthält. Das zweite gibt den Anteil, der von den Übergängen der Protonen herrührt; in diesem spielen eine wichtige Rolle die mittlere Lebensdauer des H_3O-Ions und die Relaxationszeit der Drehung. Diese Zeit Θ, die erforderlich ist, um bei plötzlich eingeschaltetem Feld, d. h. plötzlich wirksam werdenden Drehmoment, die dem Felde entsprechende Unsymmetrie der Protonenverteilung herzustellen, ist nun außerordentlich bedeutsam für die Möglichkeit einer experimentellen Prüfung der Theorie. Mißt man nämlich die Leitfähigkeit etwa einer HCl-Lösung mit hochfrequenten Wechselströmen, deren Periodendauer klein gegen die Relaxationszeit ist, so haben die Hydroxoniumionen keine Zeit mehr, mit ihrer Drehung dem wechselnden Felde zu folgen. Die Protonen werden also nicht mehr bevorzugt in Richtung des Feldes, sondern nach allen Seiten gleichförmig verteilt abgegeben werden. Dies besagt aber, daß der zweite Beweglichkeitsanteil wegfällt. Bei sehr hoher Frequenz würde also die Leitfähigkeit einer HCl-Lösung, da der Beweglichkeitsanteil des Hydroxoniumions allein etwa dem eines Na-Ions entsprechen soll, auf die einer äquimolekularen NaCl-Lösung herabsinken, d. h. auf fast den vierten Teil. Nach den Hückelschen Rechnungen ist $\Theta = \sim 3 \cdot 10^{-11}$ Sekunden; man würde also mit Schwingungen einer Wellenlänge von 6 cm** in die Größenordnung von Θ gelangen, wobei zwar noch nicht die größtmögliche, aber doch immerhin eine recht bedeutende Leitfähigkeitsabnahme zu erwarten wäre.

Im folgenden soll über Versuche berichtet werden, die zur Prüfung dieser Frage angestellt wurden. Zu diesem Zwecke wurde die Hochfrequenzleitfähigkeit einer HCl-Lösung mit der einer niederfrequent gleichleitenden KCl-Lösung verglichen; nach den vorstehenden Aus-

* E. Hückel, S. 135, Gleichung (21).

** Derselbe, S. 140.

führungen ist zu erwarten, daß die Hochfrequenzleitfähigkeit der H Cl-Lösung erheblich kleiner als die der K Cl-Lösung gefunden wird. Umgekehrt könnte man beim Vorhandensein des gesuchten Effekts quantitative Ergebnisse erhalten, indem man hochfrequent gleichleitende H Cl- und K Cl-Lösungen herstellen würde; aus dem Verhältnis ihrer Niederfrequenzleitfähigkeiten wäre der Betrag der H Cl-Leitfähigkeitsabnahme zu ermitteln, da für die K Cl-Lösung keine Änderung des Leitvermögens zu erwarten ist, abgesehen von einer geringen, übrigens berechenbaren Zunahme infolge des Debye-Falkenhagenschen Dispersionseffekts.

Das Prinzip der Versuchsanordnung ist aus der untenstehenden Fig. 1 zu ersehen. Ein linearer Oszillator O strahlt gegen zwei gleiche als aperiodische Empfänger wirkende Vakuumbarretter B und B'; die beiden

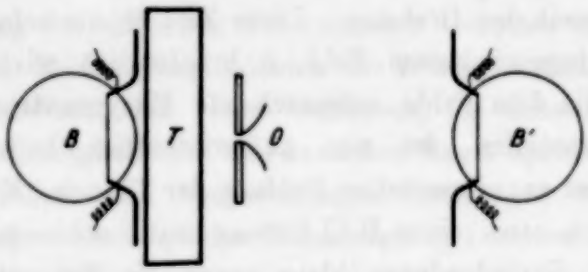


Fig. 1.

bilden benachbarte Zweige einer Wheatstoneschen Brückenschaltung. Werden beiden Barrettern gleiche Energiebeträge zugestrahlt, so bleibt das Galvanometer im Brückenzweig stromlos. Wird nun vor den Barretter B ein mit einer leitenden Lösung gefüllter Trog T gebracht, so wird in diesem ein von der Leitfähigkeit der Lösung abhängiger Energiebetrag vernichtet, der Abstand zwischen O und B' muß also vergrößert werden, um wieder Stromlosigkeit des Galvanometers zu erhalten. Ersetzt man die Lösung in T durch eine andere, so bleibt die Stromlosigkeit nur erhalten, wenn beide Lösungen gleich leitfähig für die Frequenz des Oszillators sind. Die Empfindlichkeit der Anordnung wird ermittelt, indem man nach erfolgter Abgleichung etwa für eine K Cl-Lösung im Troge deren Leitfähigkeit durch Konzentrationsänderung so lange variiert, bis ein sicher erkennbarer Galvanometerausschlag erfolgt. Die dazu erforderliche, hinterher mit Niederfrequenzstrom zu bestimmende Leitfähigkeitsänderung der Lösung ist ein unmittelbares Maß für die Empfindlichkeit der Methode. Natürlich kann man prinzipiell die Anordnung auch so gestalten, daß man die Abstände von B' gegen O für verschiedene Leitfähigkeiten von K Cl-Lösungen in T festlegt und

mittels der so gewonnenen Eichkurve die Leitfähigkeiten von H Cl-Lösungen ermittelt. Dies setzt aber eine über eine längere Zeitdauer anhaltende Konstanz der Versuchsbedingungen voraus, die sich bei Verwendung eines Oszillators mit Funkenerregung nicht hinreichend erhalten läßt. Deshalb wurde aus praktischen Gründen das erste Verfahren bevorzugt.

Da es sich um eine Substitutionsmethode handelt, ist Gleichheit der beiden Barretter an und für sich nicht erforderlich. Die Notwendigkeit, den Oszillator mit Funken zu betreiben, macht aber eine möglichst weitgehende Gleichheit doch erstrebenswert, damit ihre Einstellungsgeschwindigkeiten tunlichst gleich ausfallen. Bei längerem Betrieb der Funkenstrecke ist es bei ihrer Kleinheit nicht zu vermeiden, daß der Funke etwas wandert. Mit dem Wandern sind aber kleine Unterschiede in der Ausstrahlung nach den beiden Barretterseiten verbunden, was daran erkennbar ist, daß eine vollkommene Stromlosigkeit des Galvanometers für längere Zeit nicht erreichbar ist, vielmehr kleine Ausschlagsschwankungen nach beiden Seiten unvermeidlich sind. Aus diesem Grunde wurde „ballistisch" gemessen, d. h. die Funkenstrecke eine kurze, stets gleichbleibende Zeit eingeschaltet, wobei sie viel länger gleichmäßig arbeitete. Bei Anwendung dieses Verfahrens ist es natürlich erwünscht, daß beide Barretter gleich schnell und bei Aufnahme gleicher Energiebeträge gleich stark ansprechen. Vollkommen ist dies natürlich nicht zu erreichen; es erwies sich als das Vorteilhafteste, auf Gleichheit des kleinen Anfangsausschlages einzustellen, der durch die übrigens sehr geringe Verschiedenheit der Einstellungsgeschwindigkeiten bedingt war.

Den unvollkommensten Teil der Versuchsanordnung bildete der Oszillator, der, wie schon erwähnt, die Verwendung einer Funkenstrecke erforderte, da die kleinen Wellenlängen von höchstens 6 cm zurzeit noch nicht mit Elektronenröhren hergestellt werden können. Am günstigsten erwies sich hinsichtlich der gelieferten Energie und der Konstanz der Schwingungen ein kleiner Righisender, der aus Kugeln von 8 mm Durchmesser bestand. Die Zuführung der Betriebsspannung erfolgte über Elektrolytwiderstände von etwa 2000 Ohm und sehr dünne Konstantandrähte, die durch Hartgummi isoliert in das Kugelinnere eingeführt waren, so daß ein Mitschwingen der Zuführungsleitungen verhindert war. Der Funke sprang in Petroleum über, das ständig zwischen den Kugeln hindurchtropfte. Außer diesem wurde noch ein linearer Oszillator verwendet, der vollständig in Petroleum eingetaucht war; seine Länge betrug 14, seine Dicke 2 mm; hier wurde die Spannung ebenfalls über

Elektrolytwiderstände unmittelbar an der in der Mitte liegenden Funkenstrecke mittels sehr dünner Konstantandrähte zugeführt.

Die Barretter bestanden aus 3 μ dicken Wollastondrähten von etwa 1 cm Länge, die in hochevakuierte Glasröhren eingeschmolzen waren. An die aus dem Glas heraustretenden Platinstifte waren kleine Drahtstückchen als Antennen angesetzt; die Zuführung des Barretterstromes erfolgte durch kleine Hochfrequenzdrosseln unmittelbar an den Einschmelzstellen. Infolge ihres hohen Widerstandes waren diese sehr empfindlichen Empfänger praktisch aperiodisch.

Der Abstand des Barretters B vom Oszillator betrug etwa 10 cm, der von B' je nach der Schirmwirkung des zwischen B und O gebrachten Elektrolyten entsprechend mehr. Für verdünntere Lösungen wurde ein Trog von 5 cm, für konzentriertere ein solcher von 2 cm Dicke verwendet. Die Leitfähigkeiten der untersuchten Lösungen lagen zwischen $\sigma = 1 \cdot 10^{-3}$ und $\sigma = 2 \cdot 10^{-2}$, die entsprechenden HCl-Konzentrationen zwischen $3 \cdot 10^{-3}$ und $6 \cdot 10^{-2}$ Grammolekül/Liter.

Für die Bedeutung der Versuche sind zwei Punkte besonders wichtig. In erster Linie die Sicherheit, mit der die Wellenlänge verbürgt werden kann, wobei es sich nicht um die höchst erreichbare Meßgenauigkeit handelt, sondern um die Gewißheit, daß die Wellenlänge eine bestimmte Größe, etwa 6 cm, nicht erheblich überschreitet. Zweitens die kleinste Leitfähigkeitsänderung, die noch mit Bestimmtheit erkannt werden kann. Auch diese darf verhältnismäßig groß sein, da ja die Theorie sehr beträchtliche Abnahmen erwarten läßt.

Die Wellenlänge der vom linearen Oszillator ausgestrahlten Schwingungen berechnet sich zu $2{,}8\sqrt{2{,}2} = 4{,}15$ cm, wobei von der Korrektion wegen endlicher Dicke, die hier noch sehr wenig ausmacht, abgesehen ist. Da die zum Halten dienenden Hartgummiteile dieselbe DK. besitzen wie das umgebende Petroleum, dürfte 4,5 cm als oberer Grenzwert der Wellenlänge reichlich bemessen sein. Für den Righisender darf man nach den Messungen von Hull* die Wellenlänge gleich dem fünffachen Kugeldurchmesser setzen, was hier ebenfalls auf 4 cm führt; wegen des Petroleumtropfens in der Funkenstrecke ist eine geringe, nicht abschätzbare Vergrößerung anzunehmen. Bei der Wichtigkeit, welche die Kenntnis der Wellenlänge für die Deutung des Versuchsergebnisses besitzt, wurde außerdem noch eine Messung vorgenommen, zunächst dadurch, daß ein linearer Resonator, der in seiner Mitte ein sehr kleines Thermokreuz

* G. H. Hull, Phys. Rev. 5, 231, 1895.

besaß, auf den Sender abgestimmt wurde. Das Resonanzmaximum war infolge der hohen Dekrementsumme sehr flach, doch konnte daraus auf eine Wellenlänge zwischen 4 und 4,5 cm für beide Sender geschlossen werden. Eine wesentlich bessere Resonanzkurve wurde bei Benutzung des aperiodischen Empfängers erhalten, indem seine Schwingungsrichtung um 90° gegen die des Senders verdreht wurde, so daß keine direkte Einwirkung auftrat; wurde er nun durch einen um 45° gegen die beiden Schwingungsrichtungen verdrehten linearen Resonator an den Sender gekoppelt, so wurde durch Abstimmung des nur Strahlungswiderstand besitzenden Resonators eine befriedigende Resonanzkurve erhalten, die auf eine Wellenlänge von etwa 4,2 cm für die Grundschwingung der beiden Sender führte. Eine indirekte Bestätigung dieser Messungen wurde schließlich noch dadurch erhalten, daß für eine bestimmte $MgSO_4$-Lösung die Leitfähigkeitserhöhung für eine Wellenlänge von 4 cm gegenüber einer niederfrequent gleichleitenden KCl-Lösung vorausberechnet wurde, wobei sich innerhalb der Beobachtungsfehler Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung ergab.

Was die kleinste Leitfähigkeitsänderung betrifft, die innerhalb des untersuchten Bereichs als sicher erkennbar anzugeben ist, so kann sie auf etwa 2% des jeweiligen Leitvermögens geschätzt werden. Eine Änderung von 5% konnte auch bei ungünstigen Verhältnissen, d. h. schlechtem Arbeiten der Funkenstrecke, gut erkannt werden. Bei Verwendung eines Röhrensenders, der aber zurzeit nur für Wellenlängen über 10 cm in Betracht kommt, dürfte die erzielbare Meßgenauigkeit ganz bedeutend größer sein.

Das Ergebnis einer großen Anzahl von Vergleichen zwischen niederfrequent gleichleitenden HCl- und KCl-Lösungen innerhalb des genannten Leitfähigkeitsbereiches ist nun, daß die erwartete Abnahme des Hochfrequenzleitvermögens in keinem Falle über einen Betrag von 2% hinaus beobachtet werden konnte. Wohl hatte es unter besonders günstigen Versuchsbedingungen den Anschein, als ob eine sehr schwache, d. h. weniger als 2% betragende Abnahme vorhanden sein könnte. Wenn diese, wie wahrscheinlich ist, tatsächlich bestehen sollte, dürfte sie doch nicht in dem von der Theorie geforderten Sinne gedeutet werden. Denn für HCl-Lösungen sind ebenso wie für KCl-Lösungen auf Grund des Debye-Falkenhagenschen Dispersionseffekts kleine Leitfähigkeitserhöhungen für Hochfrequenzstrom zu erwarten. Diese Erhöhungen sind aber um etwa 1 bis 2% geringer als für KCl-Lösungen gleicher Leitfähigkeit, erreichen also gerade den Betrag, der gelegentlich als scheinbare Leit-

fähigkeitsabnahme für HCl-Lösungen gefunden worden ist. Eine Leitfähigkeitsverminderung von einem nach der Theorie zu erwartenden erheblichen Betrage aber ist ausgeblieben!

Außer zahlreichen Vergleichen zwischen HCl- und KCl-Lösungen wurden noch zwei Versuchsreihen mit NaOH- und KCl-Lösungen angestellt; auch hierbei konnte kein sicherer Unterschied im Hochfrequenzleitvermögen von Lösungen nachgewiesen werden, die niederfrequent gleichleitend waren.

Der negative Ausfall der vorstehend beschriebenen Versuche legt zunächst die Annahme nahe, daß die der Theorie zugrunde liegende Vorstellung eines fortgesetzten Protonenaustausches zwischen den Wassermolekülen in einer Säurelösung nicht zutreffend, daß vielmehr den Hydroxoniumionen eine bis zu ihrer Ankunft an der Kathode währende Existenzdauer beschieden sei. Weitergehend müßte man schließen, daß für die H_3O- und ebenso für die OH-Ionen die Anwendung des Stokesschen Gesetzes zur Bestimmung des Reibungswiderstandes ganz unzulässig sei. Für das H_3O-Ion macht dies die von Hund* berechnete tetraedrische Form mit drei in einer Ebene liegenden gleichberechtigten Protonen ohnehin wahrscheinlich.

Als einen vollkommen zwingenden Beweis dafür, daß in einer sauren oder basischen Lösung kein Protonenaustausch stattfindet, darf man jedoch die Ergebnisse dieser Untersuchung nicht ansehen. Es läßt sich immerhin annehmen, daß die Abschätzung der Relaxationszeit von Hückel zu große Werte ergeben hat und daß diese bei Berücksichtigung des tetraedrischen Baues wesentlich kleiner ausfallen könnte. Dies würde aber besagen, daß man das Auftreten der gesuchten Leitfähigkeitsänderung erst bei beträchtlich kleineren Wellenlängen als der hier verwendeten von 4 cm erwarten dürfte.

Nachtrag. Wie schon bei der Besprechung der Wellenlängenbestimmung erwähnt worden ist, wurden auch einige Versuche gemacht, den Debye-Falkenhagenschen Dispersionseffekt mittels der angegebenen Methode an $MgSO_4$- gegen KCl-Lösungen zu messen. Eine genaue Vorausberechnung des Effekts ist wegen der bei dieser Wellenlänge auftretenden anomalen Absorption des Wassers und der damit verknüpften Änderung der DK. nicht möglich. Es wurden niederfrequent gleichleitende Lösungen miteinander verglichen, bei denen unter Zugrundelegung eines DK.-Wertes** $\varepsilon = 70$ ein Unterschied des Hochfrequenzleitvermögens

* F. Hund, ZS. f. Phys. **32**, 12, 1925.

** F. Eckert, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **15**, 321, 1913.

von 20% zu erwarten war; die gemessenen Unterschiede betrugen 16 bis 18%. Lösungen von zwei-vierwertigen Elektrolyten wie $Ca_2Fe(CN)_6$ und $Ba_2Fe(CN)_6$ gaben außerordentlich starke Wirkungen. Mit ihnen läßt sich bei Wellenlängen von 20 bis 30 cm in der hier beschriebenen Versuchsanordnung auch mit wesentlich unempfindlicheren Barrettern die Existenz des Debye-Falkenhageneffekts in einem wirkungsvollen Demonstrationsversuch zeigen. Quantitative Untersuchungen des Effekts mit ungedämpften Schwingungen dieser Wellenlängen sind hier in Aussicht genommen.

Kiel, Physikalisches Institut der Universität, September 1929.

Zur Quantenmechanik der α-Strahlung.

Von **R. d'E. Atkinson** und **F. G. Houtermans** in Berlin*.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. August 1929.)

Die quantenmechanische Formel für die Zerfallskonstante der α-Strahler wird unter genauer Berücksichtigung der Grenzbedingungen auf Grund der Gamowschen Theorie abgeleitet, wobei die Zerfallsenergien als Eigenwertenergien eines schematisierten Potentialverlaufs auftreten, der durch zwei Konstanten charakterisiert sein muß. Diese beiden Konstanten, der Kernradius s und die Höhe des Potentialbodens U_0, werden für die α-Strahler der U-Ra-Reihe, unter der Annahme verschiedener Quantenzahlen für die Energieniveaus, aus Zerfallsenergie und Zerfallskonstante ausgerechnet. Aus s wird der Radius r_m, bei dem das Potentialmaximum liegt, abgeschätzt und es ergibt sich, daß dieser, im Gegensatz zu s selbst, längs der ganzen Zerfallsreihe regelmäßig abnimmt. Das U_0-Diagramm zeigt einen weniger regelmäßigen Verlauf, der, wenigstens für kleine Quantenzahlen, bei denen die Bodenhöhe U_0 nur wenig unter dem Energiewerte E_0 selbst liegt, dem Verlauf der Zerfallsenergien folgt. Bei der Umwandlung zum Polonium scheint eine allgemeine Umordnung im Kern stattzufinden, die entweder einen Sprung in der Quantenzahl oder ein rasches Absinken des U_0 zur Folge hat und zur Stabilität der folgenden Atome führt. Hiernach scheint es zweifelhaft, ob man tatsächlich die α-Teilchen im Kern als einfache Punktladungen betrachten darf, vielmehr liegt es nahe, an eine Art „Auflockerung oder Anregung" des α-Teilchens selbst zu denken.

G. Gamow** und — unabhängig von ihm — R. W. Gurney und E. U. Condon*** haben zuerst das Problem der Emission von α-Strahlen vom Standpunkt der Wellenmechanik behandelt und gelangten dabei zu einem qualitativen Verständnis der empirischen Geiger-Nuttall-Beziehung. Gamow und Houtermans**** haben dann auf Grund der Gamowschen Theorie die Zerfallskonstanten sämtlicher α-Strahler, bei denen die Energie bekannt war, ausgerechnet. Unter der Annahme eines innerhalb einer Zerfallsreihe konstanten Kernradius erhielten sie im allgemeinen befriedigende Übereinstimmung mit der Erfahrung. Gurney und Condon† erreichten gleichzeitig praktisch das gleiche Resultat für die von ihnen berechneten Fälle nach einer etwas anderen Methode. M. v. Laue†† wies zuerst darauf hin, daß die Arbeit von Gamow einen Fehler bei der Behandlung der Grenzbedingungen enthielt, der dann auch in einer

---

* Zum Teil vorgetragen auf der Gauvereinstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Göttingen am 16. Februar 1929.

** G. Gamow, ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928.

*** R. W. Gurney und E. U. Condon, Nature **122**, 439, 1928.

**** G. Gamow und F. G. Houtermans, ZS. f. Phys. **52**, 496, 1929.

† R. W. Gurney und E. U. Condon, Phys. Rev. **33**. 127, 1929.

†† M. v. Laue, ZS. f. Phys. **52**, 726, 1929.

kurzen Note von ihm selbst berichtigt wurde*. Dabei stellte es sich heraus, daß seine Auffassung der komplexen Eigenwerte zwangsläufig dazu führt, für diese nur diskrete Werte zuzulassen. Dieser Schluß, der auch von uns erreicht worden war, wurde von J. Kudar** in einer Reihe von Veröffentlichungen mathematisch näher präzisiert. Da aber die zeitliche Reihenfolge seiner Publikationen den logischen Zusammenhang vielleicht nicht ganz klar zutage treten läßt, zum Teil sogar gewisse Widersprüche bewirkt***, sei es gestattet, die theoretischen Grundlagen der nachfolgenden Rechnungen hier einheitlich darzustellen.

Wir betrachten mit Gamow den α-strahlenden Kern als ein Gebilde, in dem die vorhandene Ladungsmenge mit der Zeit exponentiell abnimmt. Wie bei gedämpften Oszillatoren üblich, kann auch hier das exponentielle Abklingen der zeitabhängigen Ψ-Funktion durch eine komplexe Frequenz dargestellt werden. Man gelangt so zu dem Gamowschen Ansatz für diese Funktion

$$\Psi = e^{\frac{2\pi i E}{h} t} \cdot \psi(r, \varphi, \vartheta), \tag{1}$$

$$E = E_0 + \frac{h\lambda}{4\pi} i. \tag{2}$$

Dabei bedeuten λ und E_0 die Zerfallskonstante bzw. die Energie der α-Strahlung. Setzen wir wieder, unter Annahme eines kugelsymmetrischen Potentials,

$$\chi = r\psi, \tag{3}$$

$$X = e^{\frac{2\pi i E}{h} t} \chi = r\Psi, \tag{4}$$

so genügt bei azimutaler Quantenzahl $m = 0$ die Funktion χ der Schrödingerschen Amplitudengleichung

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\chi = 0, \tag{5}$$

wobei E nach (2) komplex aufzufassen ist.

Bei großem r, also $U = 0$, ist die Lösung von (5)

$$\chi = A e^{-i\alpha' r} + B e^{+i\alpha' r}, \tag{6}$$

wo

$$\alpha' = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2mE} \tag{6a}$$

* G. Gamow, ZS. f. Phys. **53**, 601, 1929. Die dort erwähnte Arbeit von uns über diskrete Eigenwerte konnte anderer Umstände wegen erst jetzt erscheinen.

** J. Kudar, ZS. f. Phys. **53**, 61, 95 und 134, 1929 und **54**, 297, 1929.

*** Vgl. Fußnote ** S. 485.

ist. In Hinblick auf (4) stellt das erste Glied dieses Ausdrucks eine fortlaufende, das zweite eine auf den Atomkern zulaufende Welle dar. Da wir den Fall fortlaufender Wellen betrachten wollen, setzen wir

$$B = 0; \tag{7}$$

es ist dann eine bequeme Normierung $A = 1$ zu setzen.

Es ist mehrfach darauf hingewiesen worden*, daß diese Auffassung eine Schwierigkeit mit sich bringt. Die Funktion ψ genügt nämlich nicht der sonst in der Wellenmechanik üblichen Forderung, im Unendlichen zu verschwinden, da sie, infolge der Komplexheit von α', einen Faktor $e^{+\frac{r\lambda}{2v}}$ enthält, wo v die Teilchengeschwindigkeit bedeutet. Wir erblicken aber hierin keine prinzipielle Schwierigkeit, sondern einen Umstand, der für das Problem der Abklingung charakteristisch ist. Bekanntlich ist für irgendein Teilchen der Ausdruck $\frac{\psi\bar{\psi}\,d\omega}{\int\psi\bar{\psi}\,d\omega}$, wo das Integral über den ganzen Raum zu erstrecken ist, die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das fragliche Teilchen in dem Raumelement $d\omega$ gefunden wird. Nun gilt dasselbe aber auch in dem Falle, daß das Integral nur über einen endlichen Raum Ω erstreckt wird: der Bruch ist noch immer die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen in $d\omega$ zu treffen, falls es überhaupt in Ω enthalten ist. Falls es einen Sinn hat, sich auf dieses Raumgebiet zu beschränken, so braucht $\int\psi\bar{\psi}\,d\omega$ gar nicht über den ganzen Raum integrierbar zu sein; die Forderung ist nur üblich, weil man für die meisten Probleme verlangen muß, daß die Fälle, in denen das Teilchen überhaupt in der Nähe des Atoms vorhanden ist, nicht einen verschwindend kleinen Bruchteil aller möglichen Fälle darstellen sollen.

Aber gerade bei unserem Problem der Ladungsabklingung ist diese Vorschrift ungerechtfertigt. Zur Verdeutlichung dieser Tatsache ist die makroskopische Betrachtungsweise bequem: für eine sehr große Anzahl Teilchen ist $\psi\bar{\psi}$ deren Raumdichte proportional. Nun handelt es sich hier außerhalb des Atoms um eine rein weglaufende Welle, so daß die Teile des Wellenzuges, die sehr weit vom Nullpunkt entfernt sind, Teilchen entsprechen, die vor sehr langer Zeit ihre Mutteratome verlassen haben. Wenn die Lösung (6 und 7) stetig bis ins Unendliche gelten soll, so bedeutet dies unvermeidlich, daß die radioaktive Substanz unendlich lange dagewesen ist; folglich ist die relative Wahrscheinlichkeit, ein α-Teilchen

* J. Kudar, l. c. und T. Sexl, ZS. f. Phys. **54**, 445, 1929.

noch in der Nähe eines Kerns zu treffen, tatsächlich verschwindend klein. Wenn trotzdem die noch vorhandene Menge endlich sein soll, so muß der Anfangszustand unendlich viele radioaktive Kerne enthalten haben; mithin ist das über den ganzen Raum erstreckte Integral $\int \psi \bar{\psi} d\omega$ tatsächlich, und zwar zu jedem Zeitpunkt unendlich. Die Frage, wie ein unendlich langes Bestehen der Welt mit der Tatsache zu vereinigen ist, daß es noch Uran gibt, bildet eine bekannte Schwierigkeit auch der klassischen Auffassung und kommt einfach in der wellenmechanischen Behandlung in dieser Weise zum Ausdruck.

Wir wollen also nicht, wie Kudar* vorschlägt, „mit höchstens der Geschwindigkeit der α-Teilchen" ins Unendliche integrieren, sondern uns überhaupt auf den Fall beschränken, den wir wirklich beobachten. Wir geben also dem Raum $\mathfrak{Q}$ etwa die Dimensionen der Meßapparate und integrieren nur zur Zeit $t = 0$ und nur über diesen Raum. Wir betrachten dabei eben nur den noch radioaktiven Bruchteil der Substanz, die entfernteren Wellenteile aber müssen dem schon abgeklungenen Bruchteil zugeschrieben werden.

Diese Einschränkung bedeutet wohl im Prinzip eine Art Eingriff in das Wesen der ψ-Funktion überhaupt; schon die Feststellung, daß das Teilchen im betrachteten Falle innerhalb bzw. außerhalb von $\mathfrak{Q}$ sei, ist nicht ohne Einfluß auf den Verlauf der Wellenfunktion selbst. Doch scheint uns, daß dieser Umstand praktisch keine Rolle spielen kann. Die z. B. auf chemischem Wege gemachte Feststellung, ein bestimmter Teil der radioaktiven Substanz innerhalb von $\mathfrak{Q}$ sei zu einem bestimmten Zeitpunkt Radium und nicht Emanation, also noch nicht abgeklungen, ändert wohl im Sinne der Ungenauigkeitsrelation den Ablauf des Zerfalls; aber wegen der Größe von $\mathfrak{Q}$ relativ zu Kerndimensionen, sowie wegen der der betrachteten Teilchenmassen kann die Änderung nur äußerst klein sein, wie auch die Unbeeinflußbarkeit der Zerfallsprozesse durch äußere Einwirkungen beweist.

Den Wert von λ leiten wir mit Gamow aus dem Erhaltungssatz her**; die absolute zeitliche Abnahme von $\int \psi \bar{\psi} d\omega$ innerhalb des

* J. Kudar, ZS. f. Phys. **54**, 297, 1929.

** Die Anwendung des Erhaltungssatzes scheint uns trotz mehrfach erhobener Einwände (J. Kudar, l. c. und T. Sexl, l. c.) berechtigt, da in dem hier und von Gamow betrachteten Falle, der Raum, über den integriert werden soll, keine Quelle enthält. Auch der Gamowsche Beweis dafür, daß das Problem durch reelle Eigenwerte nicht gelöst werden kann, scheint uns nicht unrichtig. Um nämlich die Notwendigkeit komplexer Eigenwerte zu beweisen, kann man sich entweder

Raumes $\mathfrak{Q}$, also etwa einer Kugel vom Radius R, muß gleich dem Strom durch die Oberfläche dieser Kugel sein, und die prozentuale zeitliche Abnahme des Stromes ist definitionsgemäß gleich λ. Der Einfachheit halber wollen wir nunmehr den Faktor $e^{+\frac{\lambda r}{2v}}$ gleich 1 setzen, was offenbar bis $r = R$ mit äußerst guter Näherung gilt; d. h. wir setzen an Stelle von α' dessen Realteil:

$$\alpha = \frac{2\pi m v}{h}. \tag{8}$$

Der räumliche Einfluß von λ wird also wegen des Wertes von v vernachlässigt.

Ganz innerhalb des Atoms ist die χ-Funktion zu diesem Genauigkeitsgrad rein reell, stellt also eine rein stehende Welle dar. Die algebraische Schwierigkeit der Verknüpfung einer solchen Funktion mit dem komplexen $\chi_\infty = e^{-i\alpha r}$ (laufende Welle) in großen Abständen vom Nullpunkt wird für den Fall Coulombschen Potentials durch die schon gebrauchte, von Fock angegebene Näherungsdarstellung der Lösung beseitigt*. Diese Funktion ist eben für kleines r der Grenzfall der genauen komplexen Funktion, die bei großem r die Grenzform $e^{-i\alpha r}$ annimmt und uns im Übergangsgebiet nicht interessiert.

Die zeitliche Wirkung von λ dagegen kann nicht vernachlässigt werden; sie besteht einfach darin, daß die mit reellen Eigenwerten berechnete Lösung mit $e^{-\frac{\lambda}{2}t}$ zu multiplizieren ist.

---

darauf berufen, daß mit reellen Eigenwerten ohne Quelle (eine Quelle ist bei unserem Problem in keinem Falle vorhanden) die Stetigkeitsbedingungen nicht erfüllt werden können, oder aber darauf, daß der Erhaltungssatz verletzt wird. Tatsächlich erwähnt Gamow beide Gründe (l. c., S. 208). Genau so kann man bei komplex angenommenen Eigenwerten entweder, wie Kudar es tut, die Stetigkeitsbedingungen, oder mit Gamow den Erhaltungssatz verwenden, um den Wert von λ abzuleiten.

* Eine Ableitung dieser Näherungsformel findet sich unter anderem in einer soeben erschienenen Arbeit von T. Sexl (ZS. f. Phys. **56**, 72, 1929). Sie ist fast identisch mit derjenigen, die Herr Fock uns seinerzeit freundlicherweise brieflich mitteilte. Den im wesentlichen allein maßgebenden Exponentialfaktor $e^{k(\vartheta - \sin\vartheta)}$ erhält man übrigens ohne weiteres sofort mit Hilfe der von Gamow und Gurney u. Condon angewandten (l. c.) Jeffreyschen Näherungsmethode, wobei

$$\chi \sim e^{\frac{2\pi\sqrt{2m}}{h}\int_r^{r_2}\sqrt{U-E}\,dr}$$

gesetzt wird [vgl. hierzu Formel (18)], wo r_2 den größeren der beiden Kernabstände bedeutet, bei dem der Integrand verschwindet.

Die Wellenfunktion nimmt dann bei großem r, solange dieses noch kleiner als R ist, die Gestalt

$$X_\infty = e^{-\frac{\lambda}{2}t} \cdot e^{\frac{2\pi i E_0}{h}t} \cdot e^{-i\alpha r} \tag{9}$$

an. Aus dem Erhaltungssatz in der Form

$$\frac{\partial}{\partial t}\int \Psi \bar{\Psi}\, d\omega = \frac{h}{4\pi i m}\int\left[\bar{\Psi}\frac{\partial \Psi}{\partial r} - \Psi\frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial r}\right] \tag{10}$$

gelangen wir dann, wenn wir

$$\alpha r = \varrho \tag{11}$$

setzen, zu der fundamentalen Gleichung

$$\lambda = \frac{h\alpha^2}{2\pi m} \cdot \frac{1}{\int_0^{\alpha R} \chi\bar{\chi}\, d\varrho} \tag{12}$$

und es handelt sich nunmehr um die Bestimmung des $\int_0^{\alpha R} \chi\bar{\chi}\, d\varrho$ für eine Funktion, die die Gleichung (5) bei dem angenommenen Potential befriedigt, wobei wir von jetzt an in dieser Gleichung $E = E_0$ setzen können.

Der Hauptunterschied zwischen der so gewonnenen χ-Funktion und der wirklichen Lösung besteht in der Tatsache, daß die reelle Wellenfunktion

$$X = e^{-\frac{\lambda}{2}t} \cdot e^{\frac{2\pi i E_0}{h}t}\, \chi \tag{13}$$

innerhalb des Atomkerns vollkommen feste Knoten hat, während die richtige Lösung keine wirklichen Knotenpunkte (außer bei $r = 0$) haben kann. Daß aber dieser Unterschied ohne wesentlichen Einfluß auf den Wert von $\int_0^{\alpha R} \chi\bar{\chi}\, d\varrho$ ist, auf den es hier ankommt, zeigt vielleicht folgende einfache Analogie. Die χ-Funktion hat eine Gestalt, die fast identisch ist mit der einer schwingenden Geigensaite, deren Energieverlust ja im wesentlichen durch die geringe Beweglichkeit des Steges bedingt wird. Die so gedämpfte Saite hat einen Knotenpunkt am festen Ende und einen fingierten Knotenpunkt etwas außerhalb des beweglichen Endes; im übrigen unterscheidet sich ihre Gestalt von der einer ähnlichen ungedämpften Saite nur äußerst wenig. In allen gewöhnlichen Schallproblemen ist nun aber das Verhältnis von Dämpfungskonstante zu Frequenz unvergleichlich größer, als hier der Wert von $\frac{h\lambda}{E_0}$, der selbst bei

RaC' nur etwa 10^{-17} beträgt; wenn man daher die Gestalt eines schwingenden Körpers in erster Näherung immer so berechnet, als ob keine Dämpfung vorhanden wäre, ist dasselbe Verfahren im Falle der Wellenfunktion des α-Teilchens im Atomkern sicherlich zulässig.

Um nun das Integral in (12) auszurechnen, müssen wir eine geeignete Annahme über den Verlauf von $U(r)$ bei kleinen r-Werten machen. Wir wollen den Verlauf, der noch gar nicht bekannt ist, vorläufig einfach schematisieren, und erst nachher die Bedeutung unserer schematischen Resultate untersuchen; die Schematisierung besteht in der Annahme eines

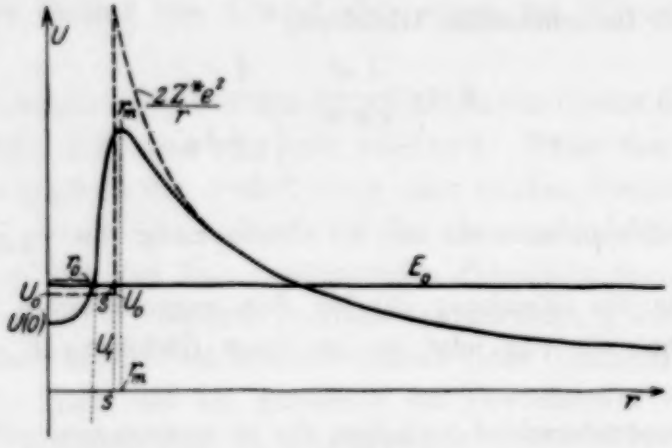


Fig. 1.

Coulombfeldes bis zu einem Grenzradius $r = s$ herab; in diesem Punkt soll das Potential unstetig zu einem konstanten Wert U_0 fallen, also

$$\begin{aligned} &\text{für } r > s \ldots U(r) = \frac{2Z^*e^2}{r} \\ &\text{für } r < s \ldots U(r) = U_0 = \text{const.} \end{aligned} \tag{14}$$

Vorläufig jedoch wollen wir diese Konstante gleich Null setzen.

Mit diesen Annahmen ist es also klar, daß die Normierung der Welle außen bestimmte Werte für χ und $\frac{d\chi}{dr}$ bei $r = s$ festlegt; ferner ist die Lösung für $r < s$ von der Form

$$\chi = C \sin \alpha r + D \cos \alpha r. \tag{15}$$

Da aber $\psi = \frac{\chi}{r}$ nicht unendlich werden darf, muß $\chi(0)$ verschwinden, also $D = 0$ sein.

Für die zwei Bedingungen bei $r = s$ brauchen wir nun zwei verfügbare Konstanten; es ist aber nicht richtig, wie Gamow zuerst glaubte, daß λ hierfür verwendet werden kann. λ ist nämlich schon

durch den Erhaltungssatz und daher durch (12) und (15) festgelegt. Es ist auch nicht etwa richtig, daß unsere Näherung, χ sei für kleinere Werte von r rein reell, uns eine sonst verfügbare Konstante gekostet hat; führen wir die genaue komplexe Funktion hier wieder ein, so haben wir noch eine weitere Bedingung bei $r = s$ zu erfüllen. Auf diesem Wege kann man ja die Zerfallskonstante auch ohne Anwendung des Erhaltungssatzes herleiten*. Man muß also auf alle Fälle noch eine Konstante zur Verfügung haben. Da aber nur noch eine ungebrauchte Konstante vorhanden ist, müssen wir die Stetigkeit durch Wahl von α, also bei festem U_0 durch Wahl von E_0 erreichen. D. h. wenn eine reine Sinuskurve, die vom Nullpunkt ausgeht, durch einen bestimmten Punkt in einer bestimmten Richtung laufen soll, muß ihre Wellenlänge zur Verfügung sein. Dieser Schluß, daß E_0 bei gegebenem Potentialverlauf nur diskreter Werte fähig ist, ist offenbar nicht davon abhängig, daß wir $U_0 = 0$ oder überhaupt $U_0 = \text{const}$ angenommen hatten; hätten wir eine andere Annahme über den Potentialverlauf bei $r < s$ gemacht, so hätten wir als Lösung eine Funktion mit räumlich veränderlicher Wellenlänge, müßten aber auch dann eine Aussage über diese Wellenlänge machen können.

Da nun umgekehrt jeder angenommene Potentialverlauf sowohl einen Wert von E_0 wie von λ bestimmt, so ist es klar, daß das Potential durch mindestens zwei Größen charakterisiert sein muß, wenn das Resultat dem Experiment gerecht werden soll. Wenn wir also dadurch schematisieren, daß wir $U_0 = \text{const}$ setzen, dürfen wir diese Konstante nicht willkürlich gleich Null setzen**; denn dann bleibt nur der Grenzradius s frei, das Potential ist sonst vollkommen bestimmt. Vielmehr müssen wir U_0 so wählen, daß der reelle Teil E_0 eines Eigenwertes gleich der beobachteten Energie wird, und sowohl s als auch U_0 als Schematisierung der unbekannten Eigenschaften des Kerninnern ansehen. Die Schematisierung

---

* J. Kudar, l. c., vgl. Fußnote ** auf S. 481; G. Gamow, ZS. f. Phys. **53**, 601, 1929.

** Durch Verkennung dieser Tatsache macht Kudar (ZS. f. Phys. **53**, 137, 1929) den Fehlschluß, daß der Kernradius einen bestimmten Wert nicht unterschreiten dürfe, damit überhaupt ein existenzfähiger Kern zustande komme. Bei genügend tiefem negativen „Boden" U_0 ist jedoch jeder beliebige Radius zulässig. In einer nachträglichen Anmerkung zu einer früheren Arbeit (ZS. f. Phys. **53**, 66, 1929) schließt er sich dagegen unserer Auffassung an. Auch Sexl setzt bei seiner neuerlichen Berechnung der Zerfallskonstanten (ZS. f. Phys. **56**, 62, 1929) für $r < s \ldots U_0$ willkürlich gleich 0, wodurch zwar die Berechnung nicht wesentlich beeinträchtigt, wohl aber die Grenzbedingung an der Unstetigkeitsstelle verletzt und der Vorfaktor im Ausdruck für λ verfälscht wird.

ist in rechnerischer Hinsicht recht zweckmäßig; daß sie wahrscheinlich ein sehr gutes Bild der wirklichen Verhältnisse gibt, wird nachher gezeigt werden.

Die Annahme eines konstanten von 0 verschiedenen U_0-Wertes im Kerninnern läßt sich am einfachsten dadurch in den Gleichungen ausdrücken, daß wir einen „Brechungsexponenten"

$$\mu = \sqrt{\frac{E_0 - U_0}{E_0}} \tag{16}$$

für das Kerninnere definieren. Die χ-Funktion für $r < s$ nimmt dann die Form

$$\chi_i = C \sin \mu \varrho \tag{17}$$

an. Für $r > s$ haben wir die schon erwähnte, von Fock angegebene Lösung

$$\left.\begin{aligned} \chi_a &= \sqrt{\operatorname{cotg} \frac{\vartheta}{2}}\, e^{k(\vartheta - \sin\vartheta)}, \quad 1 + \cos\vartheta = \frac{\varrho}{k}, \\ k &= \frac{4\pi Z^* e^2}{h v}, \qquad Z^* = Z - 2. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Aus den Stetigkeitsbedingungen an der Stelle $r = s$ folgt, wenn wir

$$\alpha s = \sigma = k(1 + \cos\varphi) \tag{19}$$

schreiben,

$$C = \frac{\chi_a(\sigma)}{\sin \mu \sigma} \tag{20}$$

und

$$\mu \sigma \operatorname{cotg} \mu \sigma = k \sin\varphi - \frac{1}{2(1 - \cos\varphi)}, \tag{21}$$

ferner haben wir für $\varrho < \sigma$

$$\chi_i \bar{\chi}_i = C^2 \sin^2 \mu \varrho. \tag{22}$$

Für $\varrho > \sigma$ ist die χ_a-Funktion nicht leicht zu integrieren; wegen des steilen Abfalls von χ_a mit wachsendem ϱ ist es aber für unseren Genauigkeitsgrad vollkommen ausreichend, das Integral nur bis wenig außerhalb von $\varrho = \sigma$ zu erstrecken. Tatsächlich ist es nun, wovon wir uns auf graphischem Wege überzeugten, eine außerordentlich gute Näherung, die Lösung χ_a in diesem Gebiete überhaupt durch χ_i zu ersetzen, und einfach das Integral $\int_0 \chi_i \bar{\chi}_i d\varrho$ bis zum nächsten fingierten Knotenpunkt außerhalb von $\varrho = \sigma$ zu erstrecken.

Wir haben noch nicht die Frage erörtert, wieviel Knoten die χ-Funktion innerhalb von $\varrho = \sigma$ haben wird. Es ist in der Tat klar, daß im allgemeinen diese Zahl nicht eindeutig feststeht; für einen gegebenen

Potentialverlauf sind verschiedene Eigenwerte möglich, wie aus der Mehrdeutigkeit von (21) hervorgeht. Ihre Anzahl ist aber sicher begrenzt, da ihre Abstände voneinander, wie man sich leicht überzeugt, mit zunehmendem E_0 zunehmen, E_0 aber kleiner als $\frac{2 Z^* e^2}{s}$ sein muß. Wir wollen die Zahl der Bäuche zwischen $\varrho = 0$ und $\varrho = \sigma$ als Quantenzahl ansehen und mit n bezeichnen. Dann ist immer

$$\left(n - \frac{1}{2}\right)\pi < \mu\,\sigma < n\,\pi,$$

so daß (21) nunmehr ohne Mehrdeutigkeit angewendet werden kann. Da dann

$$\int_0^{a\,R} \chi\,\bar{\chi}\,d\,\varrho \approx \frac{1}{\mu}\int_0^{n\,\pi} C^2 \sin^2 \mu\,\varrho\,d\,\mu\,\varrho = \frac{n\,C^2}{\mu}\int_0^{\pi} \sin^2 \mu\,\varrho\,d\,\mu\,\varrho = \frac{\pi\,n\,C^2}{2\,\mu},$$

bekommen wir als Endformel für λ nach (8), (12) und (20)

$$\lambda = \frac{8\,E_0}{n\,h}\cdot\frac{\mu \sin^2 \mu\,\sigma}{\chi_a^2(\sigma)} = \frac{8\,E_0}{n\,h}\,\mu \sin^2 \mu\,\sigma \cdot \operatorname{tang}\frac{\varphi}{2}\cdot e^{-2k(\varphi - \sin\varphi)}. \quad (23)$$

Aus dieser Formel und (21) lassen sich für irgendeinen Zerfallsprozeß mit bekannter Energie und Zerfallskonstante die Werte von σ bzw. s und μ bzw. U_0, die den Potentialverlauf im Kerninnern kennzeichnen, nach Wahl der Quantenzahl n sofort ausrechnen. Wir können also eine genäherte Antwort auf die Frage geben, wie sich der wirkliche Potentialverlauf bei verschiedenen Quantenzahlen von Atom zu Atom ändert.

Man könnte natürlich auch hier umgekehrt vorgehen, wie es bei Gamow und Houtermans gemacht wurde, und mit einem konstanten s-Wert die Zerfallskonstanten nochmals berechnen, wobei sich ungefähr die gleiche Übereinstimmung mit der Erfahrung ergeben würde wie damals. Doch scheint uns dieses Verfahren nicht mehr geboten zu sein. Denn daß schon die roheste Annahme genügte, um einigermaßen quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erreichen, hatte ja die Arbeit von Gamow und Houtermans sowie die von Gurney und Condon gezeigt*. Die Genauigkeit der Methode von Gamow und Houtermans reichte sogar aus, um einen systematischen Gang im Radius mit fortschreitendem Zerfall anzudeuten, so daß die Annahme eines kon-

* Noch stärker zeigt dies die Tatsache, daß Sexl (l. c., S. 62) bei seiner neuerlichen Durchrechnung der Zerfallskonstanten keinerlei neue Resultate erhält, auch haben wir (Fußnote **, S. 485) schon darauf hingewiesen, daß wegen der willkürlichen Annahme, $U_0 = 0$, der Vorfaktor seiner Formel unrichtig ist.

Tabelle 1.

	U I	Io	Ra	Ra Em	Ra A	Ra C′	Po	Th Em	Ac Em
$v_\alpha \cdot 10^{-9}$ cm/sec . .	1,407	1,482	1,512	1,614	1,689	1,922	1,588	1,728	1,807
$v_{\text{korr.}} \cdot 10^{-9}$ cm/sec .	1,425	1,501	1,531	1,634	1,709	1,944	1,608	1,748	1,828
$E_{\text{korr.}} \cdot 10^6$ erg . . .	6,701	7,433	7,734	8,808	9,635	12,468	8,530	10,085	11,035
$20 + \log \lambda$	2,68	7,46	9,14	14,32	17,58	25,92	12,77	18,10	19,25
$s \cdot 10^{13}$ cm	10,13	10,10	9,63	9,70	9,55	10,90	8,69	9,69	8,92
$U_0 \cdot 10^6$ erg $\Big\}$ $n = 1$	+ 5,98	+ 6,71	+ 6,94	+ 8,03	+ 8,84	+ 11,86	+ 9,81	+ 9,31	+ 10,12
μ_1	0,328	0,312	0,320	0,297	0,288	0,222	0,336	0,277	+ 0,288
$s_2 \cdot 10^{13}$ cm	9,78	9,75	9,29	9,35	9,18	10,48	8,35	—	—
$^2U_0 \cdot 10^6$ erg $\Big\}$ $n = 2$	+ 3,61	+ 4,33	+ 4,32	+ 5,45	+ 6,18	+ 9,81	4,35	—	—
μ_2	0,679	0,646	0,664	0,617	0,600	0,462	0,700	—	—
$s_3 \cdot 10^{13}$ cm	9,60	9,56	9,11	9,16	8,99	(10,23)	8,17	—	—
$^3U_0 \cdot 10^6$ erg $\Big\}$ $n = 3$	— 0,54	+ 0,15	— 0,26	+ 0,92	+ 1,48	—	— 1,33	—	—
μ_3	1,039	0,990	1,016	0,946	0,920	—	1,075	—	—
$s_4 \cdot 10^{13}$ cm	9,48	9,45	8,99	9,04	8,88	(10,12)	8,07	—	—
$^4U_0 \cdot 10^6$ erg $\Big\}$ $n = 4$	— 6,52	— 5,88	— 6,92	— 5,67	— 5,32	—	—	—	—
μ_4	1,404	1,338	1,376	1,281	1,246	—	1,456	—	—
$s_8 \cdot 10^{13}$ cm	9,28	9,25	8,80	8,85	8,68	(9,92)	7,92	—	—
$^8U_0 \cdot 10^6$ erg $\Big\}$ $n = 8$	— 49,4	— 54,8	— 54,6	— 53,3	— 54,2	—	$n = 7\Big\{$ −50,0	—	—
μ_8	2,89	2,89	2,84	2,64	2,57	—	2,62	—	—

stanten Radius hier nicht angebracht wäre. Demnach schien es uns zweckmäßiger, bei Anwendung der jetzigen, etwas verfeinerten Methode das Verfahren umzukehren und aus den experimentellen Werten der Energien und Zerfallskonstanten die „Kernradien" s und „Bodenhöhen" U_0 zu ermitteln, ohne von vornherein irgendeine Annahme über diese Größen gemacht zu haben.

Um die genauen E_0-Werte aus den Reichweiten der α-Teilchen zu erhalten, müssen wir zwei Korrektionen anbringen. Erstens ist die beobachtete Energie wegen der Anziehung der Schalenelektronen etwas zu klein; wir haben hierfür die Zahlen, die Enskog* für Uran und Polonium angibt, übernommen und für die anderen Elemente interpoliert. Zweitens geht ein Bruchteil $4/A$ der Energie E_0 in Rückstoßenergie des neugebildeten Atoms über, wenn A das Atomgewicht desselben ist. Selbst die Summe beider Korrektionen liegt nicht viel außerhalb der möglichen Beobachtungsfehler; da sie aber eine systematische Wirkung mit fortschreitendem Zerfall haben, hielten wir es für wünschenswert, sie zu berücksichtigen.

Die Ausgangsdaten und Endresultate für die Uran-Radiumreihe sind in der Tabelle 1 eingetragen. Zeile 1 enthält die unkorrigierten Geschwindigkeiten, die wir aus Meyer-Schweidler, „Radioaktivität"** entnommen haben; von dort entnehmen wir auch die Abklingungskonstanten λ der Zeile 4. Es folgen die berechneten Werte von s und U_0 sowie auch für μ für die Quantenzahlen $n = 1, 2, 3, 4$ und 8 bzw. bei Polonium $n = 7$ statt $n = 8$.

Etwas übersichtlicher ist die Wiedergabe derselben Zahlen in graphischer Darstellung, die in den Fig. 2 und 3 erfolgt. In Fig. 2 fällt besonders die Parallelität auf, mit der sich der Verlauf der Radienwerte bei verschiedenen Quantenzahlen immer wiederholt; selbst bei Ra C', dessen Werte aus dem allgemeinen Gang herausfallen, ist die Änderung pro Quantenzahl prozentual fast genau dieselbe. Dieser Umstand ermöglicht es, einige Erörterungen aus dem Gang in den Radien zu versuchen, ohne überhaupt auf die Frage der Quantenzahlen einzugehen.

Die Größenordnung des Radius scheint durchaus befriedigend. Wir wollen nun die Frage diskutieren, ob er sich gleichmäßig oder zumindest monoton von Element zu Element ändert. Zur Beantwortung müssen

---

* A. Enskog, ZS. f. Phys. **52**, 203, 1929.

** St. Meyer und E. Schweidler. Radioaktivität, Leipzig 1927. Für Uran I wurde der neuere Wert der Reichweite nach G. C. Laurence (Phil. Mag. (7) **5**, 1027, 1928) zugrunde gelegt ($R_{15} = 2{,}73$ cm).

wir erst wissen, wie stark die experimentellen Ungenauigkeiten sich im Radius äußern. Der wahrscheinliche Fehler in v darf auch dort, wo vielleicht genauere Einzelmessungen vorliegen, wegen einer gewissen Unsicherheit in der angebrachten Korrektion für die Schalenelektronen wohl kaum kleiner als etwa $3\,^0/_{00}$ angesetzt werden. Der Fehler in s ist dann für einen Durchschnittsfall ($\varphi \approx 2{,}1$) etwa $3^1/_2$ mal so groß wie der in v, oder ungefähr 1 % nach obiger Abschätzung. Der Einfluß eines Fehlers in λ ist von viel geringerer Bedeutung, so daß er nur bei denjenigen Elementen zum Ausdruck kommt, bei denen λ recht unsicher ist. Sollte

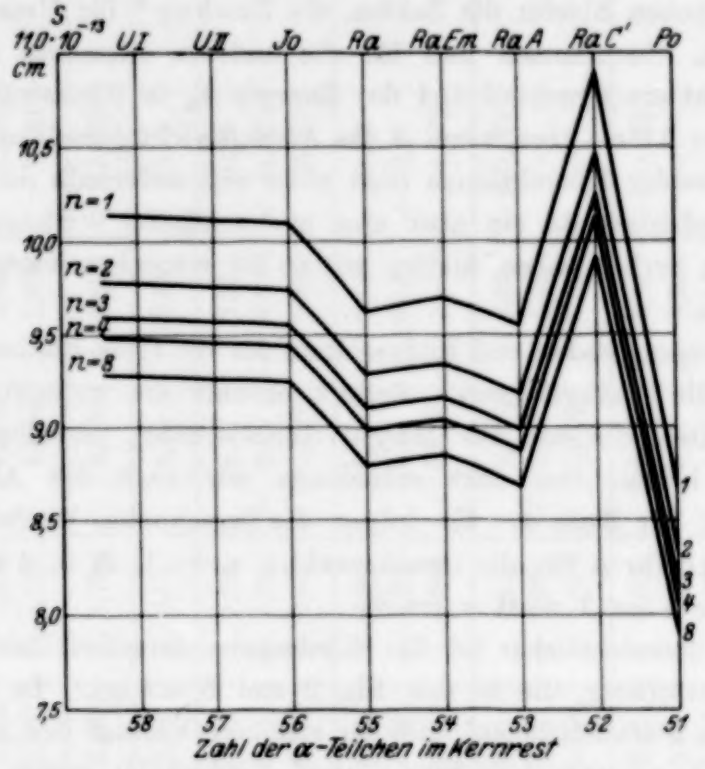


Fig. 2. Abhängigkeit des schematischen Kernradius s vom radioaktiven Zerfalls.

z. B., wie wohl möglich, die wahre Abklingungszeit des Io um 10 % von dem von uns angenommenen Wert (110000 Jahre) abweichen, so würde dies etwa $3\,^0/_{00}$ im Radius ausmachen, oder ungefähr so viel, wie ein Fehler von $1\,^0/_{00}$ in v.

Eine wesentliche Unsicherheit in λ liegt also wohl nur bei RaC' vor. Der von Jacobsen* gemessene Wert stellt, wie er betont, nur eine obere Grenze dar; es handelte sich bei seiner Untersuchung um die Frage der Gültigkeit der Geiger-Nuttall-Beziehung, und sein Resultat, das eine 15 mal kleinere Zahl darstellt, als nach der Formel folgen würde,

* J. C. Jacobsen, Phil. Mag. (6) **47**, 23, 1924.

könnte nach ihm noch vielleicht 10mal zu groß sein. Um aber den s-Wert einigermaßen auf unsere Kurve zu bringen, wäre ein Wert von etwa $10^{-3}\,\mathrm{sec}^{-1}$ für λ notwendig, der wohl doch noch ausgeschlossen ist.

Demnach wäre man zunächst versucht, sowohl bei Ra C′ wie auch wahrscheinlich bei Ra selbst das Vorhandensein irgendeiner Anomalie anzunehmen. Der Schluß wäre aber fast sicher falsch; der unregelmäßige Verlauf dürfte in erster Linie sicherlich auf einen Mangel unserer Schematisierung zurückzuführen sein, der in der Annahme eines senkrechten Potentialabfalls bei $r = s$ besteht.

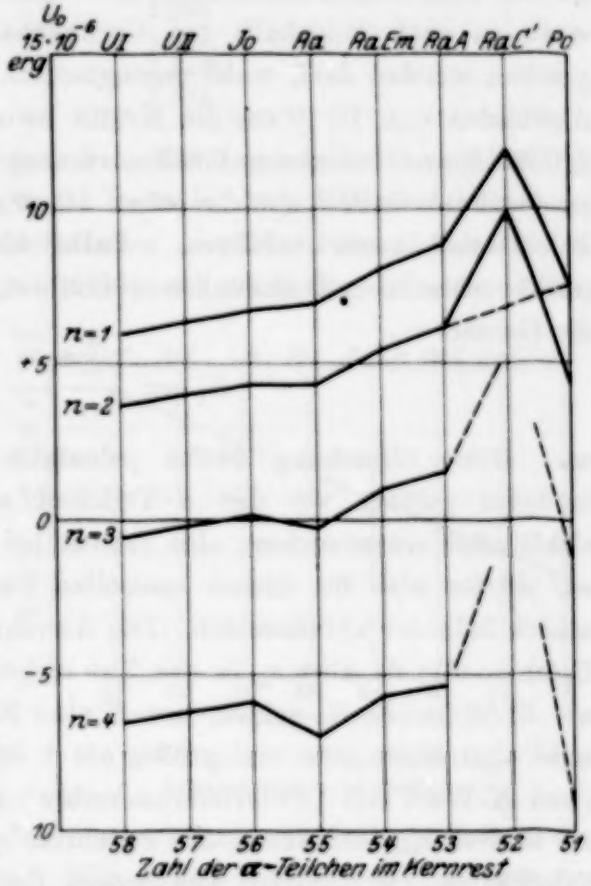


Fig. 3. Abhängigkeit des „Potentialbodens“ U_0 vom radioaktiven Zerfall.

Wir wollen uns jetzt fragen, welcher Radius im Falle des wirklichen stetigen Verlaufs unserem s am besten entspricht. So lange $U > E_0$ ist, steigt $\chi\bar{\chi}$ (bei abnehmendem r) mit immer wachsender Neigung; deshalb könnte man erwarten, daß der Radius r_0, bei dem $U = E_0$ wird (vgl. Fig. 1), für $\int_{a}^{0} \chi\bar{\chi}\, d\varrho$ maßgebend wäre, daß also r_0 sich in erster Näherung ungefähr wie s verhalten sollte. Nun ist aber ohne weiteres klar, daß bei schrägem Abfall der „Wand“, auch wenn dieser von Element zu Element vollkommen derselbe bleibt, ein großer E_0-Wert von selbst auch einen großen r_0-Wert bewirkt*. Hiernach wäre der ungewöhnlich große Radius s bei Ra C′, wie er ja auch bei

* In der Arbeit von Gurney und Condon, deren Resultat unsere Aufmerksamkeit auf diesen Punkt zuerst hinlenkte, wird diese Tatsache durch die dort gebrauchte Methode automatisch berücksichtigt; die dort gemachte Annahme aber, daß von diesem Einfluß abgesehen der Radius konstant bleibt, während er in Wirklichkeit ziemlich stark mit fortschreitendem Zerfall abnimmt, ist dafür verantwortlich, daß sie einen zu großen Wert für λ bei Ra C′, wie ihn auch die Geiger-Nuttall-Beziehung liefert, erhielten.

Gamow und Houtermans in Erscheinung trat, zwar reell, spräche aber keineswegs ohne weiteres dafür, daß der Potentialverlauf anders wäre als bei den anderen Elementen der Reihe.

Diesen Gedanken kann man schwerlich präzisieren, solange der Potentialverlauf unbekannt bleibt; folgende Überlegung kann aber vielleicht zeigen, daß die in Betracht kommende automatische Zunahme des Radius bei zunehmender Energie durchaus hinreichend groß sein könnte, um die scheinbaren Anomalien zu erklären. Da das α-Teilchen, jedenfalls wenn es auch innerhalb des Kernverbandes als normaler He-Kern angesehen werden darf, wohl unmagnetisch ist (außerdem spielen aber bei Abständen von 10^{-13} cm die Kräfte zwischen magnetischen Dipolen von der für Kerne bekannten Größenordnung noch keine wesentliche Rolle †), ist der Potentialfall, der bei etwa 10^{-12} cm anfängt, wohl auf elektrische Polarisation zurückzuführen. Falls diese nur im radioaktiven Kern (nicht auch im α-Teilchen) merklich ist, nimmt das Potential zunächst die Gestalt

$$U_1 = \frac{2 Z^* e^2}{r} - \frac{4 p e^2}{r^4} \tag{24}$$

an. Diese Gleichung dürfte jedenfalls bis zu solchen Kernabständen herunter gelten, wo das α-Teilchen anfängt, merklich in die Kernelektrizität einzutauchen, also (selbst bei $n = 1$) fast bis $r = r_0$ herab; wir dürfen also für diesen speziellen Zweck das Potential doch als genähert bekannt voraussetzen. Die Annahme $r_0 = s$ würde dann bedeuten $U_1(s) = E_0$; da aber r_0 in der Tat sicher kleiner als s sein muß, wollen wir $U_1(s) = K . E_0$ setzen, wo K eine Konstante ist, die sicher größer, wohl aber nicht sehr viel größer als 1 ist. Wir können dann für irgendeinen K-Wert die „Polarisierbarkeiten" p ausrechnen, und daraus auch die Radien r_m, bei denen das Potential sein Maximum hat (vgl. Fig. 1). Tatsächlich stellt es sich nun heraus, daß man einen Wert für K finden kann, bei dem die r_m für alle Elemente der Reihe innerhalb der Meßgenauigkeit auf einer glatten Kurve liegen; die Punkte der Fig. 4 und Tabelle 2 sind mit dem Wert $K = 1{,}8$ gewonnen und man sieht, daß diese Radien, die ja eine physikalisch reelle Eigenschaft der Atome darstellen sollen, keine Anomalien mehr aufweisen, sondern sehr gut auf

† A. Enskog (l. c.) zieht zur Erklärung der Radioaktivität die Wirksamkeit magnetischer Kräfte heran, muß aber dabei für das α-Teilchen ein magnetisches Moment von derselben Größenordnung wie beim Elektron ($0{,}9 . 10^{-20}$ CGS) annehmen, was auf Grund der Analyse des He-Bandenspektrums (vgl. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **41**, 239, 1927) als ausgeschlossen gelten kann.

einer Geraden liegen. Die Abweichung bei U I ist zwar ziemlich groß, aber nicht außerhalb der möglichen Fehlergrenzen. Unsere Resultate

Tabelle 2.

Element	r_m
U I	$1{,}428 \cdot 10^{-12}$ cm
Io	1,397
Ra	1,344
Ra Em	1,294
Ra A	1,245
Ra C′	1,213
Po	1,181

vermögen daher noch nicht zu behaupten, daß irgendeine Unregelmäßigkeit des Potentialverlaufs in der ganzen Reihe vorläge. Diese Schätzungsweise ist gewiß sehr ungenau, dürfte aber zweifellos hinreichen, diesen Schluß genügend sicherzustellen und läßt sich auch für ein anderes Anziehungsgesetz im Kerninneren in analoger Weise durchführen.

Die große allgemeine Ähnlichkeit zwischen den hier ermittelten Radienwerten s und den Radien r_0 der Arbeit von Gamow und Houtermans* sowie die Tatsache, daß die Herleitung der physikalisch wesentlichen Radien r_m aus den s-Werten nicht einwandfrei gemacht werden konnte, hat uns davon abgehalten, auch für die anderen radioaktiven Reihen die neuen Rechnungen durchzuführen. Wir haben lediglich die s-Werte für

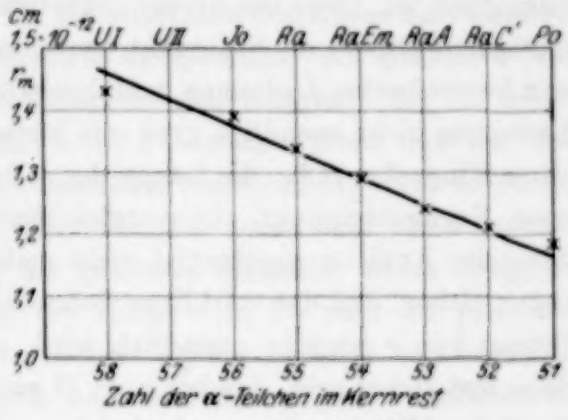


Fig. 4. Verlauf der Kernradien r_m beim radioaktiven Zerfall.

* In der Endformel (17) für λ ist in der Arbeit von Gamow und Houtermans ein Rechenfehler unterlaufen, so daß dort im Vorfaktor an Stelle von $\frac{h\,a^2}{\pi\,m}\,k\,\mathrm{tg}^2\,u$ stehen muß $\frac{h\,a^2}{4\,\pi\,m}\cdot\mathrm{tg}^2\,u_0$; dementsprechend müssen dort auch die Formeln (18) und (18a) geändert werden. Der Fehler ändert jedoch praktisch nichts an dem berechneten relativen Verlauf der λ-Werte, nur die Absolutwerte der dort angegebenen Kernradien werden etwas größer, wodurch die Diskrepanz zwischen den — dort ganz anders definierten — Radien und unseren s-Werten bzw. den Werten bei Sexl (l. c.) praktisch völlig beseitigt wird. Auf den Rechenfehler hat uns freundlicherweise auch Herr Dr. G. Breit in Washington brieflich aufmerksam gemacht, wofür Herr Gamow und wir ihm auch an dieser Stelle herzlich danken möchten.

Th Em und Ac Em für die Quantenzahl $n = 1$ berechnet; man sieht aus der Tabelle 1, daß der Schluß, der Radius bei Th Em stimme sehr genau mit dem bei Ra Em überein, während der für Ac Em merklich kleiner sei, durchaus erhalten bleibt. Dieser Unterschied der Ac-Reihe gegenüber den anderen Reihen dürfte wohl in den ungeradzahligen Atomgewichten dieser Reihe zu suchen sein.

Wir müssen jetzt die zweite Konstante untersuchen, die, wie wir gezeigt haben, prinzipiell notwendig ist, um das Potential genügend zu charakterisieren. Es fragt sich zunächst, ob unsere Wahl eines horizontalen Potentialbodens, dessen Höhe allein den Verlauf bei den kleinsten Radien kennzeichnet, einigermaßen physikalisch sinnvoll ist. Der Potentialverlauf (24) würde sich freilich nur recht unbefriedigend auf diese Weise schematisieren lassen; wir halten es aber für ausgeschlossen, daß er bis $r = 0$ herab gelten kann. Abgesehen von rein mathematischen Einwänden nämlich, setzt er einen physikalischen Zustand voraus, der sicher unmöglich ist. Denn der Ansatz (24) stützt sich auf den Begriff eines mathematischen Dipols im Nullpunkt, welcher aus unendlich großen, unendlich eng benachbarten Ladungen bestehen würde. Da die wirklich induzierten Ladungen nicht unendlich groß sein können, gibt es bei gegebenem Moment einen Mindestwert für die Länge des induzierten Polpaares; bei Abständen vom Kernmittelpunkt, die vergleichbar mit dieser Länge wären, kann dann das Anziehungspotential nicht mehr mit r^{-4} gehen. Es scheint nun sogar sicher, daß das wirkliche Potential überhaupt mit keiner negativen Potenz von r negativ unendlich wird, sondern endlich bleibt; es dürfte dann fast sicher sein, daß bei $r = 0$ auch $dU/dr = 0$ sein muß, also die Kraft im Mittelpunkt verschwindet. so daß sich der Verlauf ziemlich gut durch einen horizontalen Boden bis $r = s$ schematisieren ließe (vgl. Fig. 1). Der wirkliche U-Wert bei $r = 0$ wird zwar sicher kleiner, aber nicht sehr von U_0 verschieden sein und wird sich wohl von Element zu Element in ähnlicher Weise wie U_0 verändern.

Es ist daher physikalisch sinnvoll, zu fragen, wie sich die U_0-Werte längs der radioaktiven Reihe verhalten, um daraus über das Potential in der Nähe des Kernmittelpunktes Aufschluß zu erhalten. Die berechneten Zahlen bedürfen in erster Näherung hier keiner Korrektion wegen der Schrägheit der Innenwand. Man sieht nun, daß U_0, insbesondere bei den kleinen Quantenzahlen, allmählich mit fortschreitendem Zerfall parallel dem Verlauf der E_0 verläuft; letztere sollten auch nach Gamow* ansteigen,

* G. Gamow, Nature **123**, 606, 1929.

solange die Quantenzahl unverändert bleibt. Dann kommt aber bei Po ein jäher Abbruch, dessen Parallele in den anderen beiden Reihen sogar ausreicht, um sofort vollkommene Stabilität einzuleiten; für diese Erscheinung vermögen wir allerdings keine befriedigende Erklärung zu finden.

Ursprünglich hatten wir gehofft, daß der Verlauf der U_0 von Element zu Element ein Argument zugunsten der Wahl einer bestimmten Quantenzahl ergeben könnte, und tatsächlich bekommt man einen recht glatten Verlauf, wenn man für die Elemente von U I bis Ra C' $n = 2$, für Po $n = 1$ setzt. Doch scheint uns die Schlußweise etwas bedenklich. Abgesehen davon, daß sie doch nicht ausreicht, um das Abbrechen der Radioaktivität nach dem Po zu erklären, scheint die Annahme, daß die Quantenzahl überhaupt größer als 1 sein könnte, mit Schwierigkeiten verbunden zu sein. Die α-Teilchen enthalten nämlich je eine gerade Anzahl von Elementarbestandteilen. Es wäre daher wohl zu erwarten, daß für ihre Verteilung auf die Energieniveaus des Kerns die Bosestatistik maßgebend sein sollte. Da die außerhalb des Kerns herrschenden Temperaturen einer mittleren Energie entsprechen, die praktisch verschwindend klein gegenüber den Energiestufen innerhalb des Kerns ist, wäre also nur der Quantenzustand $n = 1$ besetzt. Denn daß die Herstellung des Temperaturgleichgewichtes durch Ausstrahlung erreicht werden kann, bevor das α-Teilchen den Kern verläßt, kann wohl ohne weiteres angenommen werden. Gilt also die genannte Statistik, so ist nötig, anzunehmen, daß bei der Änderung des Kerns vom Pb zum Po eine neue Wirkung in Kraft tritt, die den „Boden" U_0 sehr schnell von negativen zu positiven Werten hebt, und zwar um einen Betrag, der, verglichen mit den nachfolgenden und wohl auch mit den meisten vorhergehenden Änderungen, sehr erheblich ist. Ein derartiger Effekt könnte wohl durch Eintreten einer „Anregung" des α-Teilchens selbst hervorgerufen werden*, etwa so, daß man an Stelle von „Para-α-Teilchen" „Ortho-α-Teilchen" zu betrachten hätte. Der dabei in Betracht kommende Energieunterschied dürfte jedenfalls von der richtigen Größenordnung sein. Nimmt man aber

* Auch spektroskopische Untersuchungen scheinen dafür zu sprechen, daß eine derartige Auflockerung tätsächlich vorkommt. In einer uns freundlicherweise vor dem Erscheinen mitgeteilten Arbeit (ZS. f. Phys. **56**, 291, 1929) zeigen H. Schüler und H. Brück, daß eine Anzahl Kerne, bis zum Tl hinauf, magnetische Momente haben, die immer 0 oder $^1/_2$ Protoneneinheiten sind, während bei Bi, dessen Kern um 4 Protonen und 2 Elektronen größer ist als der von Tl, das Moment nach E. Back und S. Goudsmit (ZS. f. Phys. **47**, 174, 1928) $4^1/_2$ Protoneneinheiten beträgt. Allerdings handelte es sich dort um ein nicht radioaktives Bi-Isotop, so daß die Frage noch weiterer Klärung bedarf.

Anregung des α-Teilchens an, so bleibt es fraglich, ob die einfache Bosestatistik noch anwendbar bleibt. Vielmehr dürfte man dann wegen der relativ starken Wechselwirkung und der Austauschmöglichkeiten der Protonen und Elektronen das α-Teilchen nicht mehr als einheitliches Gebilde betrachten, was sich qualitativ in unserer Schematisierung als Abweichung von den Gesetzen der Bosestatistik und Besetzung höherer Quantenzustände äußern könnte.

Unsere Methode, die experimentellen Ergebnisse zu verwerten, liefert also im wesentlichen zwei Hauptschlüsse. Einerseits scheint sich das Potential bis zu Abständen vom Kernmittelpunkt herab, bei denen das α-Teilchen anfängt, merklich in die Kernelektrizität einzutauchen, bei fortschreitendem Zerfall innerhalb einer Reihe ganz regelmäßig zu verändern in dem Sinne, daß die Radien r_m monoton abnehmen. Diese Regelmäßigkeit ist größer, als sich aus dem Verlauf der Kernradien bei Gamow und Houtermans und aus unserem schematischen s-Verlauf zunächst ablesen läßt. Betrachten wir andererseits den Übergang von Stabilität zu α-Aktivität (wozu wir auch das Vorkommen einer kleineren positiven Energie in der Radiumreihe beim Po rechnen wollen), so dürfen wir vermuten, daß das plötzliche Auftreten stark positiver Energieniveaus im Kern bei den α-Strahlern durch eine Auflockerung oder Anregung der α-Teilchen selbst verursacht sein dürfte. Unsere Resultate über den schematisierten Potentialverlauf in unmittelbarer Nähe des Kernmittelpunktes sprechen entweder für einen Sprung in der Quantenzahl bei konstanter „Bodenenergie" U_0 oder für einen Sprung in U_0 selbst bei konstanter Quantenzahl. Die Wirklichkeit dürfte eine Art Kompromiß zwischen diesen beiden Extremfällen sein, wobei wir noch unentschieden lassen möchten, ob eine vollständige Trennung dieser beiden Möglichkeiten prinzipiell gemacht werden kann, falls die α-Teilchen wirklich nicht mehr als einheitliche Gebilde anzusehen sind.

Zum Schluß möchten wir den Herren Prof. Schrödinger und Prof. v. Laue sowie Herrn Dr. Elsasser unsern besten Dank für anregende und fördernde Diskussionen über den Gegenstand dieser Arbeit aussprechen.

Berlin-Charlottenburg, Physikal. Institut der Techn. Hochschule, Juli 1929.

Die Struktur derjenigen Form von festem Stickstoff, die unterhalb 35,5° K stabil ist.

Von **L. Vegard** in Oslo.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 23. September 1929.)

Die röntgenometrische Bestimmung der Struktur von α-Stickstoff ergibt eine kubische Zelle von der Seitenlänge $a = 5{,}66$ Å und ein ausgeprägtes Molekülgitter nach Raumgruppe T^4. Der Zentralabstand der Atome im Molekularelement 1,068 Å stimmt mit demjenigen für gasförmige Moleküle 1,10 Å gut überein. Die aus dem ε-System bestimmte Trennungsenergie der Gittermoleküle 11,2 Volt ist annähernd gleich derjenigen des Gasmoleküls 11,6 Volt.

§ 1. Einleitung. Die Entdeckung* des sehr interessanten Leuchtens, das von festem Stickstoff bei Anregung mit elektrischen Strahlen emittiert wird, hat weiter zu der Entdeckung von einer großen Zahl von Spektren geführt**. Die Mehrzahl der Linien dieser Spektren läßt sich zu Serien oder Seriensystemen von einer früher unbekannten Form von Bandenspektren zusammenfassen, die dadurch charakterisiert sind, daß sie durch ein Zusammenwirken von Elektronenübergängen mit Kernschwingungen zustandekommen. Sie bilden also Bandenspektren, die von der Wirkung der Molekülrotation befreit sind.

Wie in früheren Arbeiten*** nachgewiesen ist, besitzen die Oszillationsterme für festen Stickstoff mit denjenigen des gasförmigen Stickstoffs viel Ähnlichkeit. Die Terme für festen Stickstoff ergaben für die Trennungsenergien Werte von etwa derselben Größe, wie man sie für den gasförmigen Stickstoff gefunden hatte.

Dies führte mich zu der Auffassung, daß der feste Stickstoff ein „Molekulargitter“**** besitzen dürfte.

Indessen war es nicht gelungen, die Kristallstruktur des festen Stickstoffs zu bestimmen, und für die Deutung der Lichterscheinungen ergab sich die Feststellung der Atomanordnung für die beiden Modifikationen des festen Stickstoffs als auch für andere verfestigte Gase und ihre Mischungen als eine sehr wichtige Aufgabe.

---

* L. Vegard, Kon. Akad. van Wet. Amsterdam **27**, 11, 1924.

** Derselbe, Comm. Leiden Nr. 168d und 175. Suppl. Nr. 59; L. Vegard, H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, Comm. Leiden Nr. 173d und 183.

*** L. Vegard, Über die physikalische Deutung der Bandenspektren, die im Leuchten verfestigter Gase auftreten. Det Norske Vid. Akad. Skr. **1**, Nr. 3, 1926; Ann. d. Phys. **19**, 377, 1926; Comm. Leiden Suppl. Nr. 59, 1926; Die Naturwissensch. **15**, 438, 1927.

**** Die Naturwissensch. **15**, 441, 1927.

Untersuchungen in dieser Richtung sind schon seit mehreren Jahren von verschiedenen Forschern angefangen. So haben J. De Smidt und W. H. Keesom an dem Leidener Laboratorium die Struktur von festem CO_2 und N_2O bestimmt*.

Später haben die beiden Forscher** und unabhängig von ihnen F. Simon und Clara von Simson*** die Struktur des festen Argons feststellen können.

In ihrer letzten Arbeit teilen De Smidt und Keesom mit, daß sie auch eine Strukturbestimmung von Stickstoff und Sauerstoff in Angriff genommen haben, daß es ihnen aber nicht gelungen ist, eine Deutung der Linien auf dem Debye-Scherrer-Diagramm durchzuführen.

Wegen der erwähnten Bedeutung der Strukturbestimmungen für die Lumineszenzphänomene haben wir auch in unserem Institut in Oslo derartige Untersuchungen angefangen. Was uns in dieser Verbindung natürlich in erster Linie interessierte, war die unterhalb 35,5° K stabile Form des Stickstoffs, welche die besonders große Lumineszenzfähigkeit besitzt.

Wie schon in einigen früheren vorläufigen Mitteilungen**** hervorgehoben, ist es uns jetzt gelungen, die Struktur der erwähnten Form des festen Stickstoffs zu bestimmen, sowohl in bezug auf Größe und Form der Elementarzelle als auch in bezug auf die Anordnung der Atome innerhalb der Zelle.

Dieser Aufsatz beabsichtigt, eine ausführlichere Beschreibung dieser Untersuchungen und Resultate zu geben.

§ 2. Apparatur und Versuchsverfahren. Für kryogene Arbeiten dieser Art steht uns eine Anlage für Herstellung von flüssiger Luft und Wasserstoff zur Verfügung. Für die Untersuchungen über die Kristallstruktur verfestigter Gase haben wir eine Apparatur gebaut, die sich recht nahe derjenigen anschließt, die wir bei den Lichtemissionsarbeiten verwendet haben.

Die Einrichtung der Apparatur wird aus Fig. 1 ersichtlich. Sie besteht aus zwei Hauptteilen, dem Vakuumgefäß für die Kühlflüssigkeiten (*A*) und der Röntgenkamera (*B*), die wesentlich nach dem Prinzip von Debye-Scherrer gebaut ist.

---

* J. De Smidt und W. H. Keesom, Comm. Leiden Suppl. Nr. 53a, 1924.
** Comm. Leiden Nr. 178b, 1925.
*** ZS. f. Phys. **25**, 160, 1924.
**** L. Vegard, Die Naturwissensch. **17**, 543 und 672, 1929; Nature, 17. und 31. August 1929.

Das Gefäß für die Kühlflüssigkeiten ist ganz aus Metall gebaut und besteht aus einem inneren Vakuumbehälter für flüssigen Wasserstoff und einem äußeren für flüssige Luft. Das Kühlgefäß ist genau in derselben Weise wie die bei den Lichterregungsversuchen verwendeten gebaut worden, und eine genauere Beschreibung wird in Verbindung mit diesen Versuchen gegeben werden. Wir können auch auf die schon veröffentlichten Arbeiten hinweisen*.

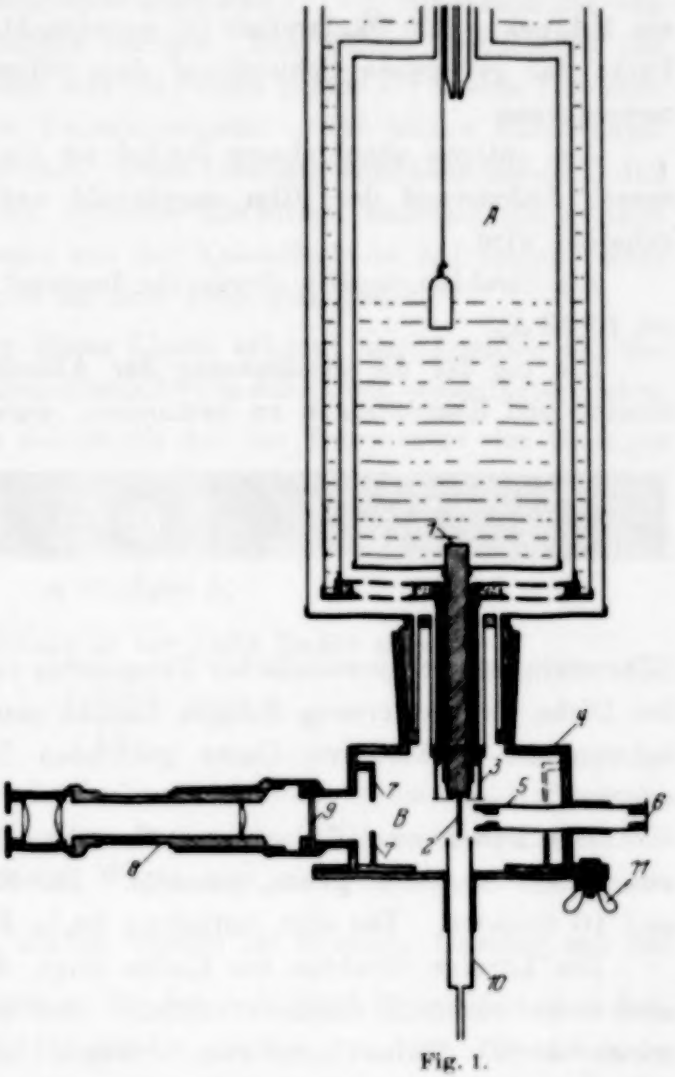


Fig. 1.

Die Röntgenkamera ist durch einen Schliff an dem Kühlgefäß befestigt.

Die Kamera ist luftdicht gemacht und wird vor dem Versuch sorgfältig evakuiert. Das zu untersuchende Gas wird in passender Menge durch das Rohr (10) eingelassen und schlägt sich auf das gekühlte Silberstäbchen (2) in fester Form nieder. Der dicke Kupferstab (1) steht mit seinem oberen Ende in direkter Berührung mit dem flüssigen Wasserstoff, und am unteren Ende ist das Silberstäbchen angeschraubt.

Da eine Füllung mit Wasserstoff etwa 24 Stunden dauert, ist die Wärmezufuhr sehr gering, und eine einfache Rechnung zeigt, daß die Temperatursteigerung den Kupferstab entlang verschwindend klein ist. Die Temperatur des Silberstäbchens kann deshalb für unseren Zweck als identisch mit derjenigen des flüssigen Wasserstoffs angesehen werden.

* Vgl. L. Vegard und W. H. Keesom, Comm. Leiden Nr. 186.

Ein passendes Röntgenstrahlbündel wurde durch zwei in einem Messingrohr angebrachte Spaltöffnungen (5) und (6) abgegrenzt.

An einem Seitenrohr durch die Glasplatte (9) ist luftdicht abgesperrt ein Mikroskop mit Okularskale (8) angebracht, mit dessen Hilfe man die Dicke der gefrorenen Schicht auf dem Silberstäbchen beobachten und messen kann.

Am unteren abnehmbaren Deckel ist ein Zylinder (7) befestigt, an dessen Außenwand der Film angebracht und mit Gummistricken festgehalten wird.

Als Strahlungsquelle diente ein Ionenrohr mit Fe-Antikathode ($K_\alpha = 1{,}993$ Å).

Um die für die Bestimmung der Ablenkungswinkel nötigen Konstanten und Korrektionen zu bestimmen, wurden zuerst Aufnahmen des

Fig. 2.

Silberstäbchens bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen. Mit Kenntnis der Dicke der gefrorenen Schicht konnte man daraus die für die Aufnahmen des verfestigten Gases geltenden Korrektionen recht genau schätzen.

Wir haben zwei Aufnahmen, die sehr intensive Röntgendiagramme von festem Stickstoff geben, gemacht. Die Expositionszeiten waren 12 und 10 Stunden. Die eine Aufnahme ist in Fig. 2 reproduziert.

Die körnige Struktur der Linien zeigt, daß die einzelnen Kristalle eine recht merkliche Größe erreichen. Auf dem Film sind auch einige schwache Silberlinien bemerkbar. Wegen ihrer größeren Homogenität sind sie aber von den übrigen Linien leicht trennbar.

§ 3. Die Deutung des Röntgendiagramms und die Bestimmung der Elementarzelle. Man steht hier der recht schwierigen Aufgabe gegenüber, auf Grundlage des Röntgendiagramms die Elementarzelle ohne irgendwelche Kenntnis des Kristallsystems aufzusuchen.

Die nicht allzu große Liniendichte deutet darauf hin, daß fester Stickstoff in einem System von recht hoher Symmetrie kristallisiert.

Nachdem wir — unter Verwendung der graphischen Methode von Hull und Davey — Elementarzellen des kubischen, tetragonalen, trigonalen, hexagonalen und rhombischen Systems vergebens versucht hatten, gelang es uns schließlich, die Linien durch eine kubische Zelle zu inter-

pretieren. Zuerst brauchten wir dazu eine Elementarzelle mit der Seitenlänge 11,3 Å.

Bei dieser Deutung entsprachen sämtliche Linien, mit Ausnahme von zweien, Reflexionen mit geraden Indizes. Eine nähere Betrachtung des Röntgendiagramms zeigte aber, daß die beiden Linien als falsche Dublette, welche bei der verwendeten Versuchsanordnung für kleine Ablenkungswinkel entstehen, anzusehen sind. Diese Dublette entstehen dadurch, daß das innere Silberstäbchen die Strahlen abschirmt, während für geringe Ablenkungswinkel Reflexionen von der Kristallschicht auf beiden Seiten des Stäbchens stattfinden und bis zum Film gelangen.

Nachdem der Ursprung dieser Linien erkannt war, konnten wir das ganze Spektrum mit einer Elementarzelle von der halben Seitenlänge deuten.

Die Dichte des festen Stickstoffs bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs (— 252° C) beträgt nach Dewar 1,0265.

Unser endgültiger Wert für die Seitenlänge des Elementarwürfels ist

$$a = 5{,}66 \text{ Å},$$

und für die Zahl (n) der Atome in der Zelle findet man

$$n = \frac{1.0265}{14} a^3 N = 8.$$

In Tabelle 1 sind die beobachteten Linien, welche K_α-Reflexionen von festem Stickstoff entsprechen, angegeben. Die erste Spalte enthält die aus dem Film berechneten Werte von $\sin^2\varphi$. Die zweite Spalte enthält die Werte von $\frac{4a^2}{\lambda^2}\sin^2\varphi$, welche bei richtiger Deutung mit den in der dritten Spalte gegebenen Werten von Σh^2 identisch sein sollen. Wie wir sehen, stimmen die Zahlen der zweiten und dritten Spalte innerhalb der Beobachtungsfehler überein. Die vierte Spalte enthält die Indizes $h_1 h_2 h_3$ der beobachteten Linien; die fünfte gilt beobachteten Intentäten, wie sie von dem Röntgendiagramm geschätzt sind.

§ 4. Die Bestimmung der Raumgruppe und die Atomlagen. Bei der Feststellung der Raumgruppe und der Anordnung der Atome haben wir die Intensitäten (I) nach der folgenden Formel berechnet:

$$J = \frac{1 + \cos^2 2\varphi}{\sin^2\varphi} \nu . S^2. \qquad (1)$$

ν ist der Häufigkeitsfaktor und S die Strukturamplitude.

$$S^2 = S_I^2 + S_{II}^2,$$

Tabelle 1. $a = 5{,}66$ Å. Fe K_α-Strahlung $\lambda = 1{,}993$ Å, $\frac{4a^2}{\lambda^2} = 34{,}40$.

$\sin^2\varphi \cdot 10^4$	$\frac{4a^2}{\lambda^2}\sin^2\varphi$	Σh^2	$h\ k\ l$	Beob. Int.	Ber. Int.	Anmerkung
582	2,00	2	1 1 0	20	3	+ K_β
870	2,98	3	1 1 1	150	150	
1160	3,97	4	2 0 0	100	80	
1444	4,97	5	2 1 0	20	16	
1743	5,99	6	2 1 1	25	17	
2324	7,98	8	2 2 0	75	62	
2618	8,99	9	3 0 0 2 1 1	20	6	
2908	10,00	10	3 1 0	3	1	
3200	11,00	11	3 1 1	60	30	
3492	12,00	12	2 2 2	15	8	
3780	12,99	13	3 2 0	30	14	
4075	13,99	14	3 2 1	50	23	
4670	16,02	16	4 0 0	2	1	
4941	16,98	17	4 1 0	30	14	
5235	17,98	18	4 1 1 3 3 0	15	7	
5534	18,99	19	3 3 1	15	6	
5810	19,97	20	4 2 0	5	3	
6145	21,05	21	4 2 1	5	5	+ K_β
6405	22,00	22	3 3 2	15	4	
6950	23,90	24	4 2 2	10	4	+ K_β
7285	24,99	25	4 3 0 5 0 0	35	17	
7580	26,00	26	4 3 1 5 1 0	50	34	
8455	28,97	29	4 3 2 5 2 0	60	32	
8710	29,95	30	5 2 1	40	17	
9305	31,98	32	4 4 0	20	5	

wo

$$\left.\begin{aligned} S_{\mathrm{I}} &= \sum_m F \cos 2\pi (x_m h + y_m k + z_m l), \\ S_{\mathrm{II}} &= \sum_m F \sin 2\pi (x_m h + y_m k + z_m l). \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Da es für uns genügt, die typische relative Intensitätsverteilung festzustellen, und da alle Atome identisch sind, können wir $F = 1$ setzen.

Die Indizes, welche den beobachteten Linien entsprechen, erfüllen nicht die Bedingungen für das flächenzentrierte und raumzentrierte Gitter.

Es gibt im ganzen 15 Raumgruppen, welche Gitter des nicht flächenzentrierten oder raumzentrierten Typus geben müssen. Von diesen sind alle diejenigen zu verwerfen, welche Ausscheidung von beobachteten Linien verlangen, und es bleiben die folgenden Raumgruppen für nähere Untersuchung übrig:

$$T^1\ T^4\ T_h^1\ T_d^1\ O^1\ O^2\ O_h^1.$$

Um die Wahl zwischen diesen sieben Gruppen zu treffen, bemerken wir zuerst, daß auf dem Film keine Spur der Linie (100) zu beobachten ist. Die entsprechende Strukturamplitude muß also entweder 0 oder sehr klein sein.

Die Raumgruppen T^4 und O^2 geben $S(100) \equiv O$.

Die übrigen fünf Gruppen geben nur einen Parameter, der durch die Bedingung [$S(100)$ sehr klein] annähernd bestimmt ist. Aber mit dem so festgelegten Parameter können die fünf Raumgruppen nicht die übrige Intensitätsverteilung geben.

Es bleiben also nur die Raumgruppen T^4 und O^2 übrig.

Raumgruppe O^2. Von den möglichen Anordnungen kommen nur $8\,d$ (nach Wyckoff) in Betracht, weil die übrigen $S(111) \equiv O$ geben. Sollen ferner, wie die Beobachtungen verlangen, $S(200)$, $S(111)$, $S(220)$ groß und $S(400)$ klein sein, so muß der Parameter für die Anordnung $8\,d$ etwa 62 bis 73° betragen, aber dies hat zur Folge, daß die schwache Linie $S(330)$ sehr stark sein müßte. Die Raumgruppe O^2 ist also nicht die richtige.

Die einzige mögliche Raumgruppe ist deshalb T^4, und diese Gruppe gibt nur eine mögliche Anordnung, nämlich $2\,.\,4\,f$ (Wyckoff). Die Koordinaten der acht Stickstoffatome sind:

$[u, u, u]$, $[u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \bar{u}]$, $[\bar{u}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u]$, $[\frac{1}{2} - u, \bar{u}, u + \frac{1}{2}]$,

und für die vier übrigen Atome haben wir dieselben Ausdrücke, wenn wir den Parameter u mit v vertauschen.

Setzen wir

$$\alpha = 2\pi u,$$
$$\beta = 2\pi v,$$

so ergeben sich für die Strukturfaktoren S_I und S_II Ausdrücke, die man einfach aus den Gleichungen (2) ableitet:

$$\left.\begin{aligned} S_\mathrm{I} = \cos(h+k+l)\alpha + \cos(h+k)\pi + \alpha(h-k-l), \\ \cos(k+l)\pi + \alpha(k-l-h), \\ \cos(l+h)\pi + \alpha(l-h-k), \\ + - \quad " \quad - \quad \beta + - \quad " \quad - + \beta - \quad " \quad - \\ - \quad " \quad - + \beta - \quad " \quad - \\ - \quad " \quad - + \beta - \quad " \quad - \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Um den Ausdruck für S_II zu bekommen, hat man nur cos mit sin zu vertauschen.

Um die richtigen Parameterwerte zu finden, ist es vorteilhaft, α und β als rechtwinklige Koordinaten einer Ebene zu betrachten.

Die Methode der Parameterbestimmung besteht darin, daß man mit Hilfe der Intensitätsverteilung den Bereich dieser Ebene, wo die richtigen Parameterwerte liegen, allmählich abgrenzt.

Der in Frage kommende Bereich ist durch die vier Linien $\alpha = \pm 180^0$, $\beta = \pm 180^0$ begrenzt. Eine weitere Begrenzung bekommt man dadurch, daß S_I und S_{II} in bezug auf die Linien $\alpha \pm \beta = 0$ und $\beta \pm \alpha = 180^0$ symmetrisch sind.

Man braucht nur den Bereich zwischen den vier Linien $\alpha - \beta = 0$, $\alpha + \beta = 0$, $\alpha + \beta = 180^0$, $\beta - \alpha = 180^0$ zu berücksichtigen (s. Fig. 3).

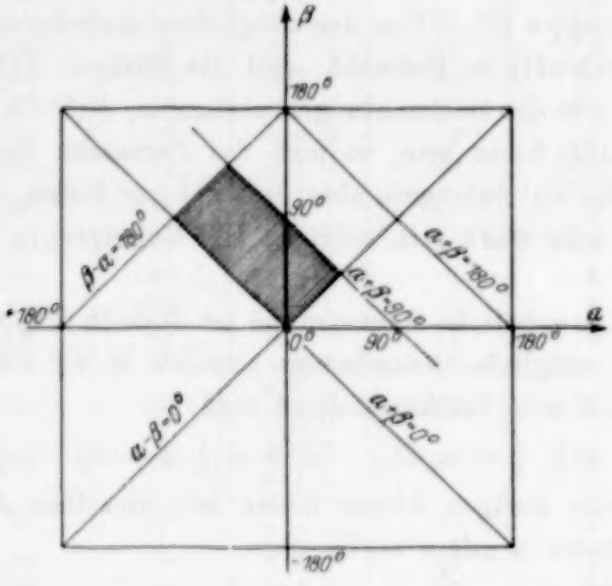


Fig. 3.

Nun kann man weiter zeigen, daß die Intensität sich nicht ändert, wenn man (α, β) mit $(90 - \beta, 90 - \alpha)$ vertauscht, oder die gerade Linie $\alpha + \beta = 90^0$ ist Symmetrielinie für die resultierende Intensität.

Wird in $S_{\alpha\beta}$ $(h\,k\,l)$ α durch $90 - \beta$ und β durch $90 - \alpha$ substituiert, so bekommt man $S_{\alpha\beta}$ $(h\,l\,k)$. Da indessen die Reflexionen von $(h\,k\,l)$ und $(h\,l\,k)$ zusammenfallen, bewirkt die Substitution keine Änderung der Gesamtintensität.

Der Punkt in der $(\alpha\ \beta)$-Ebene, welcher die richtigen Parameterwerte gibt, ist innerhalb des schraffierten Rechtecks (Fig. 3) zu suchen.

Dieser rechteckige Bereich ist in größerem Maßstabe in Fig. 4 gezeichnet. Der Zentralabstand zwischen den beiden Atomen auf einer der trigonalen Achsen ist:

$$d = a\sqrt{3}\,(u - v) = \frac{a\sqrt{3}}{2\pi}\,(\alpha - \beta). \qquad (4)$$

Auf den Linien $\alpha - \beta = \text{const}$ ist also der Zentralabstand konstant. In Fig. 4 sind einige derartige Linien für $d = 1, 2, 3$ und 4 Å punktiert eingezeichnet.

Wäre nun das Gitter als irgendeine Kugelpackung von Atomen aufzufassen, so könnte man aus der Dichte einen durchschnittlichen Zentralabstand (d_m) schätzungsweise berechnen, indem man eine Anordnung in einem einfachen kubischen Gitter annimmt. Man findet

$$d_m = \tfrac{1}{3} a = 2{,}83 \text{ Å}.$$

Hätte man irgendeine Kugelpackung von Atomen, so könnte der gesuchte Punkt nicht weit von der Linie

$$\alpha - \beta = \frac{2 \pi d_m}{a \sqrt{3}}$$

entfernt sein.

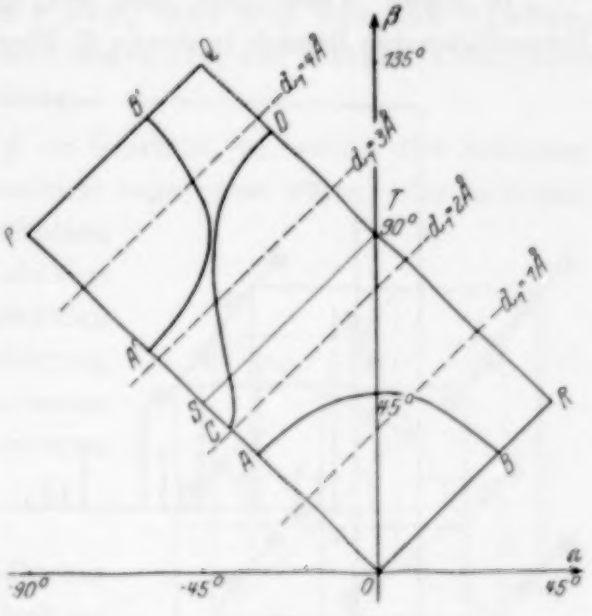


Fig. 4.

Findet man deshalb einen Zentralabstand d, der viel kleiner ist als d_m, so bedeutet dies, daß man ein Molekülgitter vor sich hat, wo die beiden Atome auf derselben trigonalen Achse ein molekulares Element bilden.

Um den Wertbereich von α, β noch weiter zu beschränken, müssen wir die Intensitätsverteilung zu Hilfe nehmen.

Die beobachtete Intensitätsverteilung ist in Fig. 5 graphisch dargestellt. Man bemerkt sofort, daß die Linien (111) und (200) sehr stark sind, und da für diese Ebenen der Häufigkeitsfaktor ν klein ist, müssen die Strukturfaktoren S^2 (111) und S^2 (200) verhältnismäßig sehr groß sein.

S^2 (111) verschwindet auf der Linie $\beta - \alpha = 180^0$ und hat einen größten Wert auf der Linie $\alpha = \beta$, wo also die Atomzentren zusammenfallen. Auf gewissen Kurven von der Form CD (Fig. 4) ist S^2 (111) const und wird größer in der Richtung von OR. Aus der großen Intensität von (111) ist zu schließen, daß der gesuchte Punkt in dem Bereich $CDRO$ zu suchen ist.

S^2 (200) ist ein Maximum für die Punkte (00) und (— 90, 90) und ist 0 auf den Linien $\beta \pm \alpha = 90$ (OR und ST, Fig. 4). Auf den Kurven AB und $A'B'$ ist S^2 (200) const und der Wert wächst in der Richtung von O bzw. P.

Nun kann man sich durch Überschlagsrechnungen leicht davon überzeugen, daß der gesuchte Punkt in den Bereichen OAB oder $PA'B$ liegen muß. Der letztere Bereich aber liegt außerhalb des von der S^3 (111)-Bedingung bestimmten Bereichs $CDOR$. Der gesuchte Punkt ist also im Bereich OAB gelegen.

In dieser Weise fährt man fort, indem man aus den beobachteten Intensitäten den Bereich in der (α β)-Ebene immer mehr abgrenzt. Zuletzt

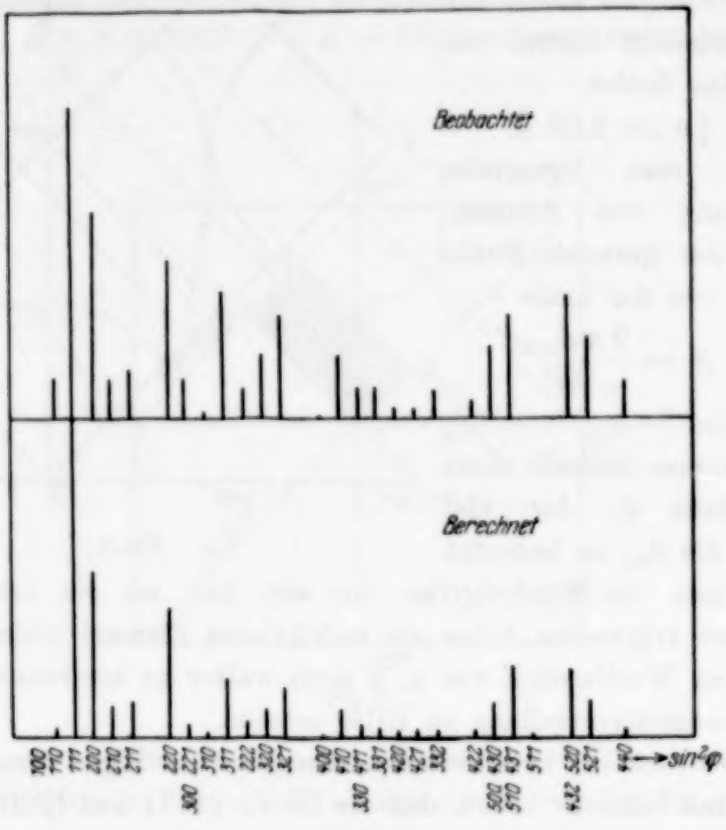


Fig. 5.

findet man einen engen Bereich um einen Punkt, der in befriedigender Weise die typische Intensitätsverteilung wiedergibt.

Die Koordinaten, welche wir für die endgültigen Intensitätsberechnungen zugrunde gelegt haben, sind

$$\alpha = -14^0 \quad \beta = 25^0 \quad \text{oder} \quad u = -0{,}039 \quad v = 0{,}0695.$$

Die mit Hilfe dieser Parameterwerte berechnete Intensitätsverteilung ist in Tabelle 1 gegeben und in Fig. 5 graphisch dargestellt.

Ein Blick auf die Fig. 5 ergibt sofort, daß die Übereinstimmung zwischen der beobachteten und berechneten Intensitätsverteilung eine befriedigende ist. Für den Zentralabstand zwischen den beiden Atomen

auf derselben trigonalen Achse in der Elementarzelle findet man aus Gleichung (4)

$$d = 1{,}065 \text{ Å}.$$

Dieser Zentralabstand ist sehr viel geringer als der berechnete „durchschnittliche" Zentralabstand des Atoms.

In Übereinstimmung mit dem, was wir aus den Bandenspektren vermutet haben, hat die α-Form des festen Stickstoffs ein ausgeprägtes Molekülgitter.

Wäre die Bedingung $\alpha + \beta = 0$ erfüllt, so würde dies bedeuten, daß die Molekülzentren flächenzentriert angeordnet wären, oder falls man die Moleküle als Kugeln auffassen würde, wäre die Struktur einfach als eine dichteste Kugelpackung von Molekülen anzusehen. Nun gilt die Bedingung nicht streng, aber wohl annähernd, indem der Parameter des Molekülzentrums $\frac{u+v}{2} = 0{,}015$ beträgt.

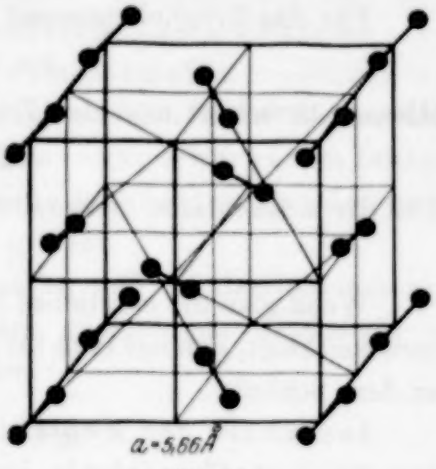


Fig. 6.

Die Struktur kann deshalb nur annähernd als eine dichteste Packung von Molekülen angesehen werden. Die Anordnung der molekularen Strukturelemente ist in Fig. 6 veranschaulicht.

Der Abstand zwischen Atomen von zwei Nachbarmolekülen ist viel größer als der Zentralabstand der beiden Atome im Molekül. Der Abstand der Molekülzentren beträgt etwa 4,0 Å. Der kleinste Abstand der Atomzentren von zwei Molekülen, welche zwei Nachbarmolekülen angehörten, ist **3,44**, also mehr als dreimal so groß wie der Zentralabstand der Atome im molekularen Strukturelement.

Die gefundene Struktur hat viel Ähnlichkeit mit derjenigen von $NaClO_3$ und $NaBrO_3$ und von N_2O und CO_2.

Von Interesse in dieser Verbindung ist die Tatsache, daß $NaClO_3$ optisch aktiv ist und auch eine anomale Doppelbrechung zeigt. Wegen der Ähnlichkeit der Atomanordnung wäre zu erwarten, daß auch fester Stickstoff ähnliche optische Eigenschaften besitzen dürfte. In der Tat finden D. Vorländer und W. H. Keesom*, daß fester Stickstoff eine äußerst geringe Doppelbrechung zeigt. Es ist jedoch nicht klar, ob ihre

* D. Vorländer und W. H. Keesom, Comm. Leiden Nr. 182c, 1926.

Beobachtungen sich auch auf die hier betrachtete α-Form des festen Stickstoffs beziehen.

§ 5. Vergleich des gefundenen Molekülgitters mit den Molekülen von gasförmigem Stickstoff. Es tritt nun die wichtige Frage auf, wie die molekularen Strukturelemente des Kristallgitters sich zu den gasförmigen Molekülen verhalten.

Unter den Größen, welche die Moleküle charakterisieren, befinden sich in erster Linie Zentralabstand und Trennungsenergie der beiden Atome.

Sichere Werte für den Zentralabstand der Atome im gasförmigen Stickstoffmolekül kann man jetzt einer kürzlich erschienenen Arbeit von Rasetti über den Ramaneffekt* entnehmen.

Für das Trägheitsmoment des normalen Stickstoffmoleküls findet er

$$J_0 = 14{,}0 \pm 0{,}1 \cdot 10^{-40}.$$

Hieraus berechnet man den Zentralabstand

$$d = 1{,}10\ \text{Å}.$$

Für die molekularen Gitterelemente ergab die Röntgenanalyse

$$d = 1{,}065\ \text{Å}.$$

Wenn man die möglichen Fehler bei den Bestimmungen beider Zahlen berücksichtigt, gelangt man für die untersuchte Form des festen Stickstoffs zu dem Schluß:

Innerhalb der Meßfehler ist der Zentralabstand der Atome des Stickstoffmoleküls im kristallinischen und gasförmigen Zustand derselbe.

Diese Übereinstimmung gibt uns auch eine interessante Bestätigung für die Richtigkeit des gefundenen Kristallgitters, denn der Aufbau und die Abmessungen des Gitters wurden ausschließlich aus den röntgenometrischen Daten gewonnen, und wir wurden sozusagen durch die Röntgendaten gezwungen, den geringen Atomabstand anzunehmen. Erst später fanden wir den entsprechenden Wert für den molekularen Stickstoff.

Wie ich in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit** über die Oszillationsbanden des festen Stickstoffs erwähnt habe, kann man aus dem oszillatorischen Grundterm des sogenannten ε-Systems eine für das oszillierende System charakteristische Trennungsenergie berechnen. Wegen der fundamentalen Rolle dieses Grundterms und aus anderen Gründen darf man annehmen, daß man es hier mit Oszillationen der Atome in den normalen Molekularelementen des Kristallgitters zu tun hat.

---

* F. Rasetti, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 515, 1929.

** Erscheint bald in Comm. Leiden für 1929.

Aus der Termfunktion findet man für die Trennungsenergie

$$W_d = 11{,}2 \text{ Volt.}$$

In dem von R. Mecke kürzlich geschriebenen Abschnitt über Bandenspektren (Handbuch der Physik, Bd. XXI, S. 557) ist die Trennungsenergie des neutralen Stickstoffmoleküls zu $11{,}6 \pm 0{,}2$ Volt angegeben.

Wir sehen also, daß die aus dem Grundterm des ε-Systems des festen Stickstoffs bestimmte Trennungsenergie innerhalb der Fehlergrenzen mit derjenigen des normalen Stickstoffmoleküls übereinstimmt.

Auf der Grundlage der gefundenen Tatsache, daß der feste Stickstoff eine Molekülstruktur hat, wo der Zentralabstand der beiden Atome im Molekül denselben Wert wie für gasförmigen Stickstoff hat, darf man wohl den Schluß ziehen, daß der Grundterm des ε-Systems sich auf die Schwingungen der Atome in dem normalen molekularen Strukturelement in der Richtung der molekularen Achse bezieht; zweitens, daß die molekulare Trennungsenergie im festen Stickstoff innerhalb der Fehlergrenzen mit derjenigen des gasförmigen Stickstoffmoleküls identisch ist.

Hierdurch erklärt sich auch die Tatsache, daß die Oszillationsterme des festen Stickstoffs mit denjenigen des gasförmigen Stickstoffs in mehreren Fällen annähernd zusammenfallen.

Zusammenfassung.

1. Die Identifizierung der Linien auf den Debye-Scherreraufnahmen führt zu dem Ergebnis, daß der feste Stickstoff unterhalb 35.5° K im kubischen System kristallisiert. Der Elementarwürfel hat eine Seitenlänge von 5,66 Å und enthält 8 Atome.

2. Eine systematische Diskussion der Raumgruppen in bezug auf Intensitätsverteilung im Röntgenspektrum ergibt, daß nur die Raumgruppe T^4 in Frage kommen kann, und diese erweist sich als die richtige.

3. Der feste Stickstoff unterhalb 35,5 K hat eine ausgeprägte Molekularstruktur. Die molekularen Achsen fallen mit den trigonalen Achsen, die für die Raumgruppe T^4 charakteristisch sind, zusammen. Der Abstand zwischen den beiden Atomen im Molekül beträgt 1,065 Å

Aus dem von Rasetti aus dem Ramaneffekt bestimmten Trägheitsmoment für das normale Stickstoffmolekül berechnet man den Zentralabstand 1,10 Å.

Der Zentralabstand der Atome im molekularen Element im festen Zustand ist innerhalb der Messungsfehler mit demjenigen des Moleküls im Gaszustand identisch.

4. Die aus dem Grundterm des ε-Systems berechnete Trennungsenergie beträgt 11,2 Volt. Die aus den Gasspektren für das normale Gasmolekül gefundene beträgt 11,6 Volt. Der Grundterm des ε-Systems gehört dem normalen Zustand an, und die Trennungsenergie der molekularen Elemente im Kristall ist innerhalb der Fehlergrenzen mit derjenigen des Gasmoleküls identisch.

Bei der Durchführung dieser Untersuchungen haben mich die Herren Sigurd Stensholt und Einar Tönsberg bei den Experimenten und Herr Alf Maurstad bei den Strukturbestimmungen in ausgezeichneter Weise unterstützt und ich möchte hierdurch dafür meinen besten Dank zum Ausdruck bringen.

Oslo, Physikalisches Institut der Universität.

Wellenlängenbestimmungen in der L-Reihe der Elemente 29 Cu bis 20 Ca mit Plangitterspektrograph*.

Von **Gunnar Kellström** in Uppsala.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 26. September 1929.)

Mit einem optischen Glasgitter von 591 Linien/mm sind die L-Spektren der Elemente 29 Cu bis 26 Fe, 24 Cr und 22 Ti bis 20 Ca aufgenommen und relativ zu Al $K\alpha$ gemessen. Für jedes Element wurden zwei Linien erhalten, den Dubletten $\alpha\beta$ und $l\eta$ entsprechend. Die Wellenlängen erstrecken sich von Cu $L\alpha$ (13,32 Å) bis Ca Ll (40,90 Å). Die Intensität der $L\alpha$-Linie nimmt mit der Atomnummer ab, so daß bei 20 Ca $l\eta$ viel stärker als $\alpha\beta$ ist.

Einleitung. Die L-Reihe der niedrigen Elemente ist früher durch die Untersuchungen von Siegbahn und Thoræus** bis 23 Va erforscht, und die $L\alpha$-Linie von Va ($\lambda = 24{,}2$ Å) war bis vor kurzem die längste gemessene L-Linie. Thoræus benutzte bei seinen Messungen der längsten Wellenlängen Palmitinsäurekristalle. Die Abschwächung der Spektrallinien mit abnehmender Atomnummer sowie die Absorption der Strahlung in dem Kristall und in der als Lichtschutz dienenden Aluminiumfolie machten ein weiteres Vordringen gegen größere Wellenlängen sehr schwierig.

Neue Möglichkeiten eröffneten sich durch die von Compton und Doan*** eingeführte Methode, mit einem gewöhnlichen Glasgitter und streifendem Einfall Röntgenspektren zu erzeugen, besonders nachdem Thibaud**** die Verwendbarkeit der Methode auch für Wellenlängenmessungen im „Zwischengebiet" nachgewiesen hatte. Im hiesigen Institut wurde die Methode von Bäcklin† erheblich verbessert und zu einer genauen absoluten Wellenlängenbestimmung der Al $K\alpha$-Linie benutzt. Mit einem für relative Messungen konstruierten Spektrographen hat dann Söderman†† die K-Reihe der Elemente Al bis Be erforscht. Von den neueren amerikanischen Untersuchungen auf diesem Gebiet††† ist die

* Vortrag bei dem 18. skandinavischen Naturforscherkongreß in Kopenhagen, 26. bis 31. August 1929.

** M. Siegbahn und R. Thoræus, Ark. f. Mat., Astr. o. Fys. **18**, Nr. 24, 1924; (A) **19**, Nr. 12, 1925; R. Thoræus, Phil. Mag. **1**, 312 und **2**, 1007, 1926.

*** A. H. Compton und R. L. Doan, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 598, 1925.

**** J. Thibaud, Phys. ZS. **29**, 241, 1928 (zusammenfassender Bericht mehrerer in den Jahren 1925 bis 1927 erschienener Aufsätze).

† E. Bäcklin, Diss. Uppsala 1928.

†† M. Söderman, ZS. f. Phys. **52**, 795, 1929.

††† Siehe z. B. F. L. Hunt, Phys. Rev. **30**, 227, 1927 (Pt $M\alpha$, Al $K\alpha$, Cu $L\alpha$, Fe $L\alpha$, C $K\alpha$); B. B. Weatherby, ebenda **32**, 707, 1928 (C $K\alpha$); P. R. Wadlund, ebenda **32**, 841, 1928 (Fe, Cu, Mo, $K\alpha$); J. A. Bearden, ebenda **33**, 1088, 1929 und Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 528, 1929 (Cu $K\alpha$, $K\beta$); C. E. Howe, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 251, 1929 (C $K\alpha$)

letzte Mitteilung von C. E. Howe* für die vorliegende Arbeit besonders interessant. Es ist ihm gelungen, für die Elemente Zn bis Mn vier L-Linien (α, β, η, l) in der ersten negativen Ordnung zu messen, außerdem noch eine einzige Linie für Ca mit der Wellenlänge 39,7 Å. Nähere Einzelheiten sind noch nicht publiziert.

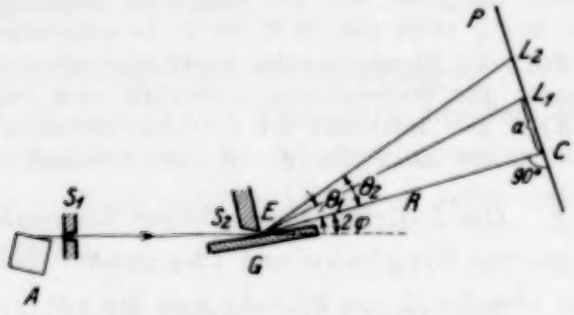


Fig. 1. Schematische Darstellung des Strahlenganges.
A Antikathode, G Gitter, E Stahlschneide, P Platte, C Zentralbild, L_1, L_2 Spektrallinien.

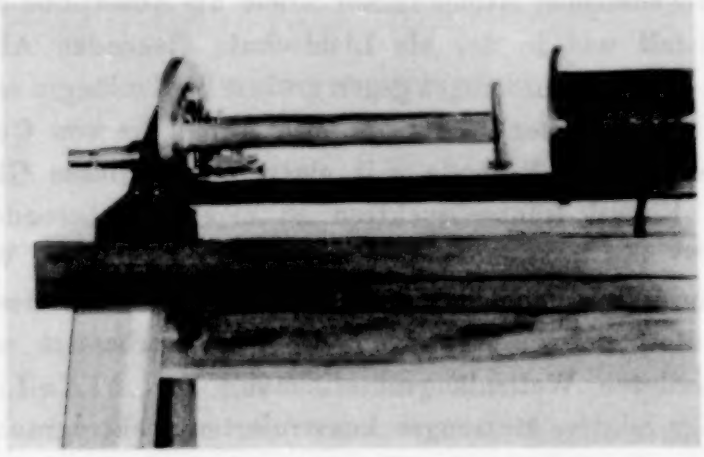


Fig. 2. Gesamtansicht des Vakuumplangitterspektrographen.

Die Apparatur. Die hier zu besprechenden Messungen, die ich auf Vorschlag von Prof. M. Siegbahn im November 1928 anfing, sind mit einem neugebauten Spektrographen von demselben Typus wie demjenigen Södermans ausgeführt, an welchem einige Verbesserungen vorgenommen wurden. Das Prinzip des Spektrographen geht aus Fig. 1 hervor. Das von der Antikathode A ausgesandte Strahlenbündel passiert zuerst den Spalt S_1 und fällt sodann unter einem kleinen Winkel φ gegen das Gitter G ein. Der zweite Spalt S_2 wird von der Stahlschneide E und ihrem Spiegelbild in der Gitterfläche gebildet. Der Abstand c

* C. E. Howe, Phys. Rev. **33**, 1088, 1929.

zwischen Gitter und Schneide nebst dem Winkel φ bestimmt die effektive Gitterfläche. Ihre Breite wird $2c \cot \varphi$. Nach Reflexion und Beugung im Gitter trifft die Strahlung die Platte P, welche senkrecht zum Zentralstrahl EC eingestellt werden kann. Die Form der Schneide E ermöglicht eine direkte Vermessung des Abstandes $EC = R$ mit Endmaß. Die Spaltweiten von S_1 und S_2 waren 0,04 mm (Abstand zwischen Schneide und Gitterfläche 0,02 mm), der Abstand $S_1 S_2$ 200 mm und der Abstand R variierte von 316,60 bis 317,30 mm, wenn der Glanzwinkel φ sich von 50′ bis 1° 20′ änderte. — Auf der Platte P erhält man außer dem „Zentralbild“ C eine Anzahl Spektrallinien, L_1, L_2 usw., deren Beugungswinkel Θ durch Vermessung der Abstände a vom Zentralbild C berechnet werden kann. Man hat $\operatorname{tg} \Theta = \frac{a}{R}$. Der Winkel φ kann dagegen nicht direkt bestimmt werden, unser Spektrograph erlaubt daher nur relative Wellenlängenbestimmungen.

Fig. 2 ist eine photographische Wiedergabe des Spektrographen. Links sieht man den Spalt S_1, und auf dem Konus wird die Röntgenröhre, die eine Metallröhre vom gewöhnlichen Siegbahntypus ist, festgesetzt. An der anderen Seite der Grundplatte sitzen der Gitterhalter und der Plattenhalter. Der Gitterhalter kann mittels Schrauben einjustiert werden, so daß die Stahlschneide parallel mit dem ersten Spalt und senkrecht zum Strahlenbündel wird. Der ganze untere Teil des Gitterhalters mit Schneide und Gitter kann sodann losgenommen und unter einem Mikroskop derart einjustiert werden, daß die Schneide den Gitterstrichen parallel wird und die Spaltweite die gewünschte Größe erhält. Der geeignete Einfallswinkel wird durch die in Fig. 2 sichtbare, mit graduierter Trommel ausgestattete Schraube eingestellt. Eine ganze Umdrehung derselben entspricht einer Änderung des Glanzwinkels von etwa 20′. Der Plattenhalter kann mit einer Schraube senkrecht zum Zentralstrahl eingestellt werden. Rechts sieht man den Eisenzylinder, der über den Spektrographen geschoben und mit einem Ansatz gegen die Grundplatte angelegt werden kann (Dichtung mit Ramsayfett). Das Hochvakuum in der Röntgenröhre und in dem mit ihr in Verbindung stehenden Spektrographen wird mit Hilfe einer Siegbahnschen Scheibenmolekularpumpe und einer Kapselpumpe erzeugt; beide wurden in der Werkstätte des hiesigen Instituts hergestellt. Das evakuierte Volumen beträgt ungefähr 4,5 Liter.

Als Hochspannungsquelle diente eine Dynamomaschine, die bei einer Spannung von 5000 Volt mit 100 mA belastet werden konnte.

Die bei dieser Untersuchung benutzten Gitter waren Glasgitterfragmente von Prof. Wood, Johns Hopkins University, Baltimore. Hauptsächlich wurde ein Gitter mit 15000 Linien pro Zoll (591 pro Millimeter) benutzt. Bei der Bestimmung von O $K\alpha$ (Tabelle 1) kam auch ein Gitter mit 30000 Linien pro Zoll (1181 pro Millimeter) zur Verwendung. Die Gitterkonstanten wurden mit Hilfe der grünen Kupferlinien zu 16929 bzw. 8464,2 Å bestimmt.

Das Plattenmaterial bestand aus Eclipse Imperial Plates $4{,}5 \times 6\,\mathrm{cm}^2$. Um größere Empfindlichkeit zu erhalten, wurden Sensibilisierungsversuche nach der Beschreibung von Duclaux und Jeantet* gemacht; in diesem Wellenlängenbereich aber mit geringem Erfolg. Etwas bessere Resultate wurden mit Schumannplatten erhalten (vgl. Fig. 5). Die Expositionsdauer betrug ein bis zwei Stunden mit einer Stromstärke von 40 bis 60 mA und einer Antikathodenspannung von 3500 Volt.

Berechnung der Wellenlängen. Der Zusammenhang zwischen Glanzwinkel φ, Beugungswinkel Θ, Wellenlänge λ und Gitterkonstante d wird gegeben durch die Gittergleichung

$$n\lambda = 2d \sin \frac{2\varphi + \Theta}{2} \sin \frac{\Theta}{2}, \qquad (1)$$

wo n die Ordnung der Spektrallinie bedeutet. (Nur positive Ordnungen wurden erhalten.) Weiter ist nach Fig. 1

$$\mathrm{tg}\,\Theta = \frac{a}{R}, \qquad (2)$$

wo R der Spektrographenradius und a der mit Komparator gemessene Abstand auf der Platte zwischen Spektrallinie und Zentralbild sind. Auf Grund der geometrischen Beziehungen muß dem gemessenen Abstand eine sogenannte Abschirmungskorrektion hinzugefügt werden. Diese Korrektion wurde auf die von Bäcklin** angegebene Weise berechnet.

Da der Spektrograph nur für relative Messungen bestimmt ist, kann man, wie erwähnt, den Winkel φ nicht direkt messen, sondern er muß aus Gleichung 1 mit Hilfe einer auf der Platte befindlichen Linie bekannter Wellenlänge berechnet werden. Als derartige Bezugslinie wurde Al $K\alpha$ benutzt, die von Larsson*** mit Glimmerkristall zu 8,3229 Å bestimmt ist. Bei denjenigen Platten, wo Al $K\alpha$ nicht auftrat (vgl Tabelle 2), wurde statt dessen O $K\alpha$ für die φ-Bestimmung benutzt.

* J. Duclaux und P. Jeantet, Journ. de phys. **2**, 156, 1921.

** E. Bäcklin, a. a. O., S. 36.

*** A. Larsson, Diss. Uppsala 1929, S. 51.

O $K\alpha$ erschien auf sämtlichen Platten, wahrscheinlich zufolge einer dünnen Oxydhaut auf der Antikathode. Die Wellenlänge von O $K\alpha$ wurde aus einer Anzahl Platten, auf denen sowohl O $K\alpha$ als Al $K\alpha$ auftraten, relativ zu Al $K\alpha$ neu bestimmt; das Resultat geht aus Tabelle 1 hervor. Der

Tabelle 1. O $K\alpha$ (Al $K\alpha\lambda = 8{,}323$).

Nr. der Platte	Ordnung	Abstand vom Zentralbild (Korr.) Al $K\alpha$ mm	Abstand vom Zentralbild (Korr.) O $K\alpha$ mm	R mm	d Å	λ Å
35	I	10,102	19,448	316,81	8 464,2	23,64
37	I	10,128	19,443	316,81	8 464,2	23,57
38	I	10,070	19,393	316,75	8 464,2	23,61
42	I	5,655	11,853	316,75	16 929	23,62
43	I	5,664	11,857	316,75	16 929	23,60
46	I	7,074	13,644	316,57	16 929	23,60
48	I	6,634	13,111	316,62	16 929	23,63
48	II	10,498	19,925	316,62	16 929	23,65
49	I	6,113	12,453	316,62	16 929	23,62
49	II	9,889	19,185	316,62	16 929	23,61
50	I	6,126	12,476	316,62	16 929	23,64
50	II	9,908	19,206	316,62	16 929	23,61
51	I	6,125	12,474	316,62	16 929	23,62
63	I	5,967	12,282	316,60	16 929	23,66
64	I	5,968	12,276	316,60	16 929	23,63
64	II	9,732	18,971	316,60	16 929	23,59
65	I	5,974	12,277	316,60	16 929	23,64
65	II	9,718	18,980	316,60	16 929	23,61
					Mittel:	23,62

Mittelwert 23,62 Å stimmt nicht ganz gut mit Södermans Resultat 23,77 Å überein; dies ist jedoch aus 10 Ordnungen erhalten, und die höheren Ordnungen ergaben bei Söderman viel höhere Werte (bis 23,96 Å). Nimmt man nur die drei ersten Ordnungen Södermans mit (die am zuverlässigsten sein dürften), so erhält man als Mittelwert 23,65 Å, in guter Übereinstimmung mit meinem Werte.

Aus dem oben Erwähnten geht hervor, daß alle hier mitgeteilten Wellenlängen sich auf die „Kalkspatskale" beziehen, nicht auf die absolute Skale. Sie sind also direkt mit früheren Kristallmessungen vergleichbar.

Meßresultate. In der Tabelle 2 sind die Wellenlängenwerte der bis jetzt gemessenen L-Linien zusammengestellt sowie eine Angabe des Antikathodenmaterials. Wie ersichtlich, sind für jedes Element (außer Ni, wo nur eine schwach exponierte Platte aufgenommen wurde) zwei Linien gemessen, den Dubletten $\alpha\beta$ und $l\eta$ entsprechend. Diese Dubletten sind nicht separiert, aber eine Vergleichung mit den Werten von Thoræus ergibt, daß die schwächeren Komponenten β und η keine bemerkbare Einwirkung auf das Resultat haben, und daß man also die

Tabelle 2.

Element	Antikathodenmaterial	Bezugslinie	$L\alpha$ (Å)	Ll (Å)
29 Cu	Metall	O $K\alpha$	13,32	15,26
28 Ni			14,51	—
27 Co			15,94	18,28
26 Fe			17,54	20,15
24 Cr			21,74	24,73
22 Ti	Pulv. Ferrotitan auf Al	Al $K\alpha$, O $K\alpha$	27,37	31,33
21 Sc	$Sc_2(C_2O_4)_3$ auf Al		31,37	35,71
20 Ca	$CaSO_4$ auf Al		36,27	40,90

α und l entsprechenden Wellenlängen erhält. — Von besonderem Interesse sind die λ-Werte der drei letzten Elemente der Tabelle 2 sowie die Cr l-Linie, die früher nicht gemessen wurden (mit Ausnahme der kürzlich von Howe gemessenen Ca L-l-Linie). — Die Versuche, auch das L-Spektrum

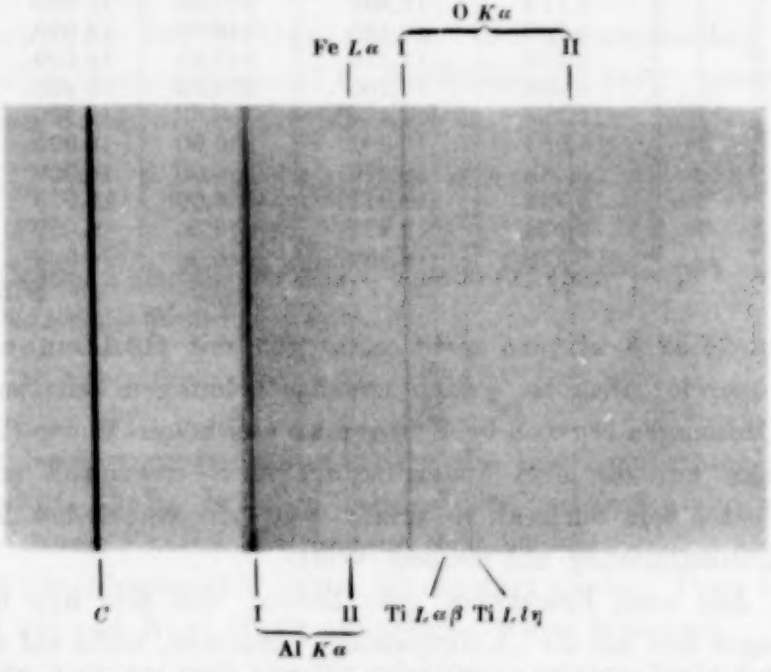


Fig. 3. L-Spektrum von Ti. C Zentralbild. Vergrößerung etwa 2,5.

von Kalium zu photographieren, sind bis jetzt ohne Erfolg gewesen, wahrscheinlich weil die L-l-Linie mit O $K\alpha$ in der zweiten Ordnung (47,2 Å) zusammenfällt.

Fig. 3 bis 5 enthalten etwa 2,5 mal vergrößerte Wiedergaben der Ti-, Sc- und Ca-Spektren. Auf diesen Platten kann man bemerken, daß die α-Linie im Verhältnis zur l-Linie mit abnehmender Atomnummer immer schwächer wird, wie auch theoretisch zu erwarten ist. Bei Ca würde man über-

haupt keine α-Linie erwarten, da dies Element, wie man annimmt, keine Elektronen in dem $M_{IV}M_{V}$-Niveau hat. Daß diese Linie jedoch existiert, geht aus Fig. 5 deutlich hervor.

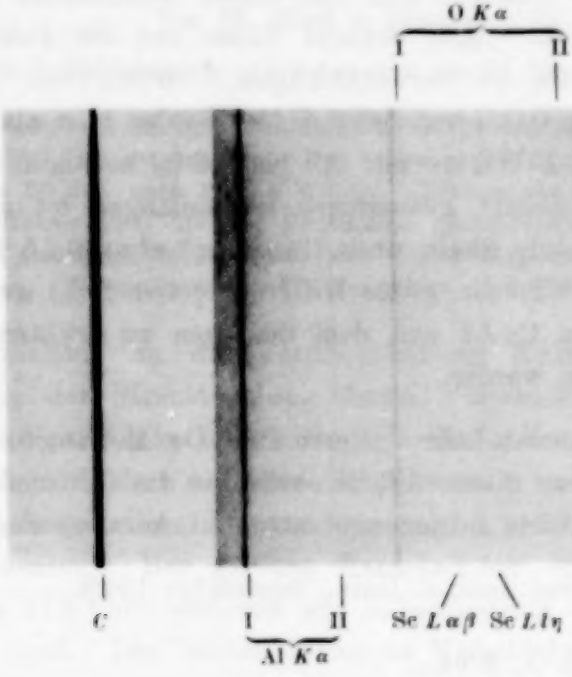


Fig. 4. L-Spektrum von Sc.

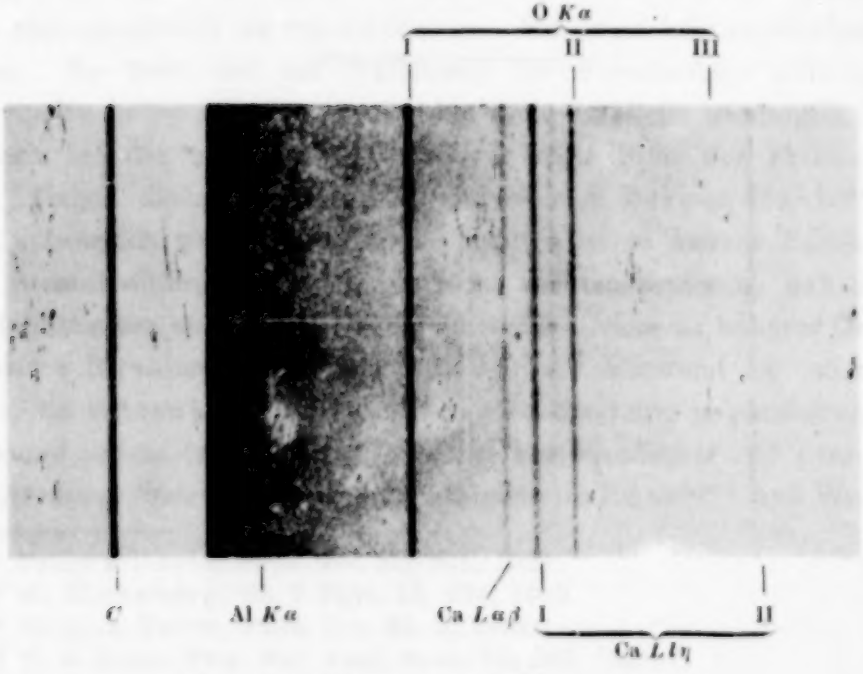


Fig. 5. L-Spektrum von Ca (Schumannplatte).

Die Meßgenauigkeit. Bei der hier angewandten relativen Methode mit zweimaliger Verwendung der Gittergleichung werden die kleinen Fehler in d und R zum größten Teil eliminiert und können daher vernachlässigt werden. Dasselbe gilt von einem eventuellen Fehler der Abschirmungskorrektion. Man braucht daher nur die Fehler bei der Vermessung der Platte zu berücksichtigen. Wenn der Fehler der Komparatoreinstellung 0,005 mm beträgt (der Fehler in a also 0,01 mm), würde der Fehler des λ-Wertes nur 0,2 bis 0,3 % betragen. Bei einer Vergleichung mit „absolut" gemessenen Wellenlängen ist noch zu bemerken, daß die absolute Skale nach Bäcklin* etwa 0,15 % über der Kristallskale liegt. Wie die große Differenz (etwa 3 %) zwischen dem Howeschen Wert von Ca Ll und dem meinigen zu erklären ist, kann noch nicht entschieden werden.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. M. Siegbahn, möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für das fördernde Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegengebracht hat, herzlich danken.

Uppsala, Physikal. Inst. d. Univ., September 1929.

---

* E. Bäcklin, a. a. O., S. 64.

Zum Ramaneffekt im Röntgengebiet.

Vorläufige Mitteilung.

Von **W. Kast** in Freiburg i. Br.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. September 1929.)

Bei der Streuung von Röntgenstrahlen an Al würde der K-Ionisierung ein Energieverlust von 1550 Volt entsprechen. Das bedeutet bei 612 X-E. (Rh $K\alpha$) eine Verschiebung um 50 X-E. nach langen Wellen. Eine solche Linie wird jedoch innerhalb der 20fachen Zeit, die zur deutlichen photographischen Reproduktion der Comptonlinie ausreicht, nicht beobachtet. — Die Möglichkeit des Auftretens von Ramanlinien im Röntgengebiet wird diskutiert.

Im Anschluß an die Veröffentlichung Ramans über eine Rotverschiebung der Streustrahlung durch Verwandlung eines Teiles der auffallenden Energie in innere Energie des streuenden Moleküls deutet Bergen Davis* eine von ihm bei Streuung von Mo $K\alpha$ an Graphit beobachtete langwellige Feinstruktur mit 1,2, 2,0 und 11,3 X-E. Verschiebung analog. Der größten Verschiebung entspricht ein Energieverlust von 279 Volt, während zur K-Ionisierung des C-Atoms 287 Volt notwendig sind. Die beiden kleineren Verschiebungen stimmen jedoch mit der Ionisierung der beiden L-Niveaus weniger gut überein. Sie ergeben 29 und 50 statt 11 und 34 Volt.

Ehrenberg** hat dann versucht, den ionometrisch gefundenen Effekt photographisch zu reproduzieren. Mit einer leistungsfähigen Anordnung, die trotz der zur Auflösung der Feinstruktur notwendigen engen Spalte in 30 Stunden bereits den Comptoneffekt wiedergibt, findet er jedoch bei der vierfachen Exposition keine Spur der Feinstrukturlinien. Gegen diesen negativen Befund wendet Bergen Davis*** ein, daß es unmöglich wäre, mit so engen Spalten in so kurzen Belichtungszeiten Streustrahlung photographisch zu spektroskopieren, daß es sich hier vielmehr um an den kleinen Graphitkriställchen in höherer Ordnung reflektierte Strahlung handeln müsse. Dieser Einwand ist jedoch unhaltbar, da Ehrenberg die Comptonsche Streuung ja photographieren konnte und zudem das richtige Verhältnis von klassischer und Comptonscher Streuung findet. Nach den Messungen von Ross**** und Woo† ist

* Bergen Davis, Phys. Rev. **32**, 331, 1928.
** W. Ehrenberg, ZS. f. Phys. **53**, 234, 1929.
*** Bergen Davis, Phys. Rev. **34**, 1, 1929.
**** P. A. Ross, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 569, 1925.
† Y. H. Woo, Phys. Rev. **27**, 119, 1926.

bei Streuung von Mo $K\alpha$ an Graphit unter 90° das Verhältnis Comptonstreuung/klassische Streuung 1,70 bzw. 1,45, während Ehrenberg, wie er die Freundlichkeit hatte mir mitzuteilen, etwas mehr als 1,5 findet.

Zudem wurde Ehrenbergs negativer Befund bald darauf von D. Coster* und Mitarbeitern bestätigt. Auch diesen gelang es nicht, die Ergebnisse von Bergen Davis photographisch zu reproduzieren.

Hier soll nun ein weiterer negativ verlaufener Versuch, im Röntgengebiet eine Ramanlinie zu finden, mitgeteilt werden. Verfasser verwendete Al statt C als Streukörper. Das hat den Vorteil, daß man keine so große Auflösung braucht und daher mit weiteren Spalten arbeiten kann. Auf diese Weise kommt man leicht zu relativ viel längeren Belichtungen. Zur K-Ionisierung des Al sind 1550 Volt erforderlich. Die gestreute Strahlung müßte, wenn bei der Streuung ein entsprechender Energieverlust einträte, außer der unverschobenen Rh $K\alpha$-Linie (612 X-E.) und der Comptonlinie noch eine um 50 X-E. nach langen Wellen verschobene Ramanlinie enthalten.

Verwendet wurde ein großes Philipsrohr, das auf einer vierstufigen Gaedepumpe saß und mit 55 kV Gleichspannung (Stabilivoltanlage) und 15 mA betrieben wurde. Für den vorliegenden Zweck wurde die Glühkathode, ähnlich wie D. Coster** es zur Erzeugung intensiver Sekundärstrahlung angibt, mit einer wassergekühlten Kappe versehen, die den Streukörper trug und so seine Annäherung bis auf 10 mm an die Antikathode gestattete (Fig. 1). Spektroskopiert wurde unter 60° gegen den Primärstrahl mit Steinsalz nach der Seemannschen Schneidenmethode; der Schneidenabstand betrug etwa 0,1 mm. Bei der Streuung unter diesem Winkel beträgt die Comptonverschiebung etwa 12 X-E., die Intensität der Comptonlinie ist unter diesen Verhältnissen kleiner als die der unverschobenen Linie. Trotzdem genügte eine Belichtungszeit von zwei Stunden, um den Comptoneffekt deutlich photographisch zu reproduzieren (Fig. 2). Eine Aufnahme von 36 Stunden, also fast der 20fachen Belichtungszeit, ergab jedoch nicht die geringste Andeutung der gesuchten Ramanlinie. Längere Belichtungen verboten sich, weil dann das gestreute Bremsspektrum zu stark wurde.

Diesem Befund steht nun eine neue Veröffentlichung von Bergen Davis*** gegenüber, der bei Streuung von Mo $K\alpha$ an Graphit jetzt auch an der Comptonlinie ganz dieselbe Feinstruktur findet. Es soll hier aber

* D. Coster, Nature **123**, 642, 1929.
** Derselbe, ZS. f. Phys. **40**, 768, 1927.
*** Bergen Davis, l. c.

keine Kritik der Messungen von Bergen Davis gegeben, sondern nur noch die Frage gestellt werden, ob scharfe Ramanlinien im Röntgengebiet überhaupt erwartet werden können. Das muß, worauf auch D. Coster anläßlich seines negativen Befundes schon hinwies, als unwahrscheinlich gelten, weil die sekundäre Röntgenfluoreszenzstrahlung auch dann noch angeregt wird, wenn die eingestrahlte Energie größer ist als zur Ionisierung der betreffenden Innenschale notwendig ist. Das

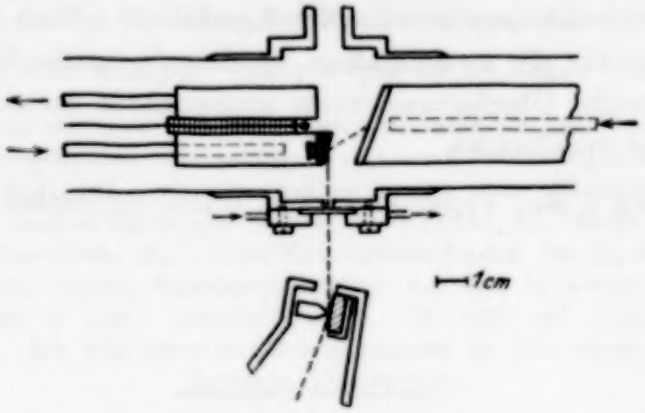


Fig. 1.

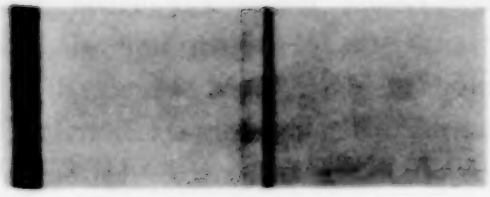


Fig. 2.

Atom absorbiert also nicht nur eine ganz bestimmte Energie, sondern einen größeren Energiebereich. Man kann daher keine scharfe Ramanlinie, sondern nur eine breitere Bande erwarten. Die Breite dieser Bande und ihre Intensitätsverteilung muß nun mit der Anregungsfunktion der charakteristischen Röntgenstrahlung bei Lichtanregung eng zusammenhängen. Nach den grundlegenden Untersuchungen Barklas läuft diese mit dem Absorptionskoeffizienten weitgehend parallel. Sie steigt steil an, sowie die primäre Frequenz zur Ionisierung der betreffenden Innenschale ausreicht, und erreicht bei nur wenig größerer Frequenz ihr Maximum, um dann viel langsamer wieder abzusinken. Insbesondere ist der Energiebereich, innerhalb dessen die Anregungswahrscheinlichkeit von Null verschieden ist, viel kleiner als im Falle der Elektronenanregung,

so daß es bei Verwendung einer monochromatischen Röntgenlichtquelle ohne kontinuierlichen Untergrund möglich sein sollte, die Ramanbande zu beobachten. Die Versuche werden in dieser Richtung fortgesetzt.

Für die Ermöglichung der vorliegenden Untersuchung habe ich besonders der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu danken, die Röntgenrohr und Pumpe zur Verfügung stellte, ebenso dem Leiter des Radiologischen Instituts, Herrn Dr. Risse, der mir die Benutzung der dortigen Stabilivoltanlage bereitwilligst gestattete. Auch Herrn Dr. Seemann bin ich für die zweckmäßige Spezialanfertigung der Glühkathode und die leihweise Überlassung eines ausgesuchten Steinsalzkristalles zu großem Danke verpflichtet.

Freiburg i. Br., Physikal. Inst. d. Univ., September 1929.

Über einige besondere Fälle von Hysterese-Erscheinungen in physikalisch-chemischen Systemen und über deren mögliche Beziehung zu einigen biologischen Problemen.

Von **N. v. Raschevsky** in Pittsburg, Pa.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 16. August 1929.)

Es werden Systeme mit mehreren Gleichgewichtszuständen untersucht, welche also, nach einer vorhergehenden Abhandlung, Hysterese-Erscheinungen zeigen. Speziell wird folgender Fall von Hysterese behandelt: In einer Gleichgewichtslage verändert sich das System durch eine äußere Einwirkung E_1, nicht aber durch eine andere äußere Einwirkung E_2. Beim Nacheinanderfolgen von E_2 und E_1 wird aber das System in eine andere Gleichgewichtslage versetzt, in welcher es auch durch Veränderung von E allein beeinflußt wird. Es wird auf einige mögliche Beziehungen dieser Art von Hysterese-Erscheinungen zu den sogenannten bedingten Reflexen hingewiesen.

§ 1. In einer vorhergehenden Abhandlung* haben wir darauf hingewiesen, daß das Auftreten von Hysterese, das heißt der Abhängigkeit des Zustandes eines Systems von seiner Vorgeschichte, im allgemeinen durch das Vorhandensein von mehreren Gleichgewichtskonfigurationen hervorgerufen wird. Es wurde dort auch bemerkt, daß Systeme mit mehr als einem Gleichgewichtszustand der Thermodynamik prinzipiell nicht fremd sind**, daß jedoch die bisherigen Betrachtungen auf relativ einfache Fälle beschränkt worden sind, welche auch labilen Zuständen entsprechen (übersättigter Dampf), und daher ausnahmsweise vorkommen.

Nun ist aber zu betonen, daß es gar keiner besonderen Kompliziertheit des Systems bedarf, um mehr als einen Gleichgewichtszustand zu besitzen. Schon einfache, molekular-theoretisch ziemlich leicht interpretierbare Ansätze für die freie Energie führen unter Umständen zu mehreren Gleichgewichtslagen.

Fassen wir etwa ein Gemisch von zwei idealen Gasen, A und B, ins Auge, zwischen welchen eine umkehrbare Reaktion

$$A \rightleftarrows B \tag{1}$$

stattfindet. Der Ausdruck für die freie Energie ist:

$$F = -n_A(\varphi_A - RT\log c_A) - n_B(\varphi_B - RT\log c_B), \tag{2}$$

* ZS. f. Phys. **53**, 102, 1929.

** M. Planck, Thermodynamik, 5. Aufl., S. 139—140., 1917.

wo n_A und n_B die Molmengen der entsprechenden Stoffe sind,

$$c_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}; \quad c_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \tag{3}$$

bedeuten, und φ_A und φ_B Funktionen der Temperatur und des Druckes sind, welche von den c nicht abhängen, welche aber als additives Glied die Energieänderung der Reaktion (1) enthalten. Formal dieselben Ausdrücke treten in der Theorie der verdünnten Lösungen auf.

Nun ergibt das Aufsuchen des Extremums von (2) wie bekannt† den Ausdruck:

$$c_A^{\nu_1} (1 - c_A)^{\nu_2} = e^{\frac{\nu_1 \varphi_A + \nu_2 \varphi_B}{RT}}, \tag{4}$$

wo ν_1 und ν_2 zwei ganze (eine positive und eine negative) Zahlen sind, welche die Reaktion (1) stöchiometrisch charakterisieren. Dies ist eine Gleichung vom ν^*-ten Grade, wenn ν^* die dem absoluten Betrage nach größere der Zahlen ν_1 und ν_2 ist. Sie hat also ν^* Wurzeln. Allerdings ist für $\nu^* = 2$ oder $\nu^* = 3$ immer nur eine Wurzel zwischen 0 und 1 reel, was nur einen Gleichgewichtszustand ergibt. Ob aber auch bei Systemen mit mehr als zwei Bestandteilen (welche ja auch auf Ausdrücke von ähnlicher Gestalt führen), nicht mehrere reelle Wurzeln vorkommen können, läßt sich ohne weiteres nicht sagen. Es sei hier bemerkt, daß der allgemeine Fall von beliebig vielen Bestandteilen auch auf ganze algebraische Gleichungen für die c führt, deren Koeffizienten aus Ausdrücken

$$e^{l_i(\varphi_h, \varphi_j, \ldots \varphi_k)} \tag{5}$$

aufgebaut sind, in welchen $l_i(\varphi_h, \varphi_j, \ldots \varphi_k)$ Linearformen der φ bedeuten.

Verfolgt man etwas näher den Ursprung der log c-Glieder im Ausdruck (2) für die freie Energie, so sieht man, daß sie davon herrühren, daß im Ausdruck für die Entropie des idealen Gases das Glied log v (v = spezifisches Volumen) vorkommt. Letzteres aber entsteht wiederum durch Integration

$$\int p \, dv \tag{6}$$

der Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{v} \tag{7}$$

(p = Druck) des idealen Gases.

Legt man aber die van der Waalssche Zustandsgleichung zugrunde, so wird die Abhängigkeit der freien Energie von den Konzentrationen komplizierter, und die entsprechende Gleichgewichtsbedingung läßt jetzt,

† M. Planck, l. c. S. 223—224.

sogar bei nur zwei Bestandteilen, unter bestimmten Umständen zwei stabile Gleichgewichtszustände zu. Bemerkenswert ist dabei der Umstand, daß auch in diesem Falle die Koeffizienten der das Gleichgewicht bestimmenden Gleichung, also auch die Wurzeln derselben, aus Ausdrücken von der Form (5) aufgebaut sind, wobei den Größen φ wesentlich dieselbe physikalische Bedeutung zukommt.

Die Größen φ hängen, wie gesagt, von der Temperatur und vom Druck ab. Sie enthalten außerdem noch ein additives Glied, welches die Energieänderung bei der Reaktion (1) ausdrückt*. Unter Umständen kann dieses Glied selbst noch von den Konzentrationen gewisser Stoffe abhängen, welch letztere Konzentrationen also als Parameter in (2), eventuell in einen entsprechenden komplizierteren Ausdruck, eingehen.

So haben wir z. B. bei einer anderen Gelegenheit** ein System betrachtet, welches aus einem mikroskopischen, also mit sehr großer spezifischer Oberfläche behafteten Tropfen besteht, in welchem eine reversible Reaktion von der Art

$$3A = 2A + A \tag{8}$$

vor sich geht. Die „Volumenphase" des Tropfens bestehe aus der Lösung der $(2A)$-Moleküle in $(3A)$, während die „Flächenphase" aus einer monomolekularen Schicht der A-Moleküle besteht, welche sich wie ein zweidimensionales ideales Gas verhalten.

Für die freie Energie solch eines Systems erhielten wir [l. c. S. 578, Formeln (19) und (20), hier dieselben Bezeichnungen gebraucht]:

$$F = -m_0\left(\varphi_0 - RT\log\frac{m_0}{m_0+m_1}\right) - m_1\left(\varphi_1 - RT\log\frac{m_1}{m_0+m_1}\right) - n\left(\varphi_s - KT\log\frac{S}{n}\right). \tag{9}$$

Die Größe φ_s, welche eine ähnliche Rolle spielt wie φ_0 und φ_1, enthält unter anderem die Arbeit, welche zu leisten ist, um ein A-Molekül aus der Monomolekularschicht ins Innere des Tropfens zu bringen. Diese Arbeit hängt aber allgemein von den Konzentrationen der verschiedenen Stoffe ab, welche im äußeren Mittel, in welches der Tropfen eingebettet ist, gelöst sind. Dies trifft ganz allgemein zu, auch wenn die betreffenden Stoffe, wie in l. c. angenommen war, nicht mit den Stoffen, aus welchen der Tropfen besteht, chemisch reagieren. Es sei bemerkt, daß wir auch

* M. Planck, l. c.

** ZS. f. Phys. **51**, 571, 1928.

schon in l. c. hingewiesen haben, daß das betrachtete System im allgemeinen mehrere Gleichgewichtszustände besitzt.

Verändert sich nun p, T oder ein anderer von den (in unseren Beispielen in den φ enthaltenen) Parametern, welche die äußeren Bedingungen festlegen, so verschieben sich die Minima der freien Energie, so daß sich die Zusammensetzung des Systems verändert. Einer jeden Veränderung der äußeren Bedingungen entspricht also im allgemeinen eine Veränderung im System. Wie in der obenerwähnten Arbeit dargelegt worden ist*, kann unter Umständen bei Veränderung der äußeren Bedingungen das System in einen anderen Gleichgewichtszustand versetzt werden, in welchem es auch weiter verharrt, wenn auch die ursprünglichen äußeren Bedingungen wiederhergestellt werden. So entsteht eine Abhängigkeit von der Vorgeschichte.

Es wurde schon l. c. darauf hingewiesen, daß Hysterese-Erscheinungen von besonderem Interesse für die Biologie sein dürften. Das „Geschichtliche" in der Biologie (zumal als Gegensatz zur reinen Physik) ist öfters betont worden**. Und von allen physiologischen Erscheinungen zeigen wohl am prägnantesten eine Abhängigkeit von der Vorgeschichte diejenigen Erscheinungen im Zentralnervensystem der höheren Tiere, welche als sogenannte „bedingte Reflexe" von I. Pavlov und seinen Mitarbeitern erforscht worden sind***.

Es handelt sich kurz um folgendes: Ein bestimmter äußerer Reiz bedingt eine bestimmte Reaktion des Organismus. Ein anderer Reiz dagegen ruft zuerst nichts hervor. Wird aber der zweite Reiz kurz vor dem ersten ausgeübt, und wird dies Verfahren mehrmals wiederholt, so ruft der zweite Reiz allein dieselbe Reaktion wie der erste hervor.

Es ist nun gar nicht unsere Absicht, hier eine Theorie der betreffenden Erscheinungen zu geben. Worauf es uns aber ankommt, ist dies: es soll untersucht werden, ob und unter welchen Umständen zwischen den verschiedensten möglichen Formen von Hysterese-Erscheinungen, welche sich aus der Untersuchung des Verhaltens von Systemen mit mehreren Gleichgewichtszuständen ergeben, auch solche vorkommen, welche von der obenerwähnten speziellen Gestalt sind. Von der Aufstellung der mathematischen Beziehungen, welche das Verhalten solcher Systeme gegenüber

---

* ZS. f. Phys. **53**, 102, 1929.

** L. v. Bertalanffy, Philosophie des Organischen (Theoretische Biologie). Literarische Berichte aus dem Gebiete der Philosophie. Heft 17/18, S. 5, 1928.

*** I. P. Pavlov, Conditionned Reflexes. An Investigation of the Physiological Activity of the Cerebral Cortex. Oxford, University Press, 1927.

den Veränderungen der äußeren Bedingungen beschreiben, zu der Erklärung der betreffenden physiologischen Erscheinungen ist natürlich auch im besten Falle noch ein ungeheurer Weg. Es soll auch gar nicht gesagt werden, daß jene Erscheinungen von diesem Standpunkt aus interpretiert werden sollen. Insofern aber die Physiologie bestrebt ist, physikalisch-chemische Gesetzlichkeiten in den Organismen zu finden, und physikalisch-chemische Gesichtspunkte zu benutzen, erscheint die vorliegende Untersuchung, abgesehen von ihrem rein physikalischem Interesse, für die Biologie besonders angemessen.

Das einfachste, sehr unvollständige Analogon zum bedingten Reflex, wird in unserer physikalisch-chemischen Terminologie in folgender Weise beschrieben:

Es sei das System für die Werte $\eta_1^0, \eta_2^0, \ldots \eta_m^0$ der Parameter im Zustande $\lambda_1^1, \lambda_2^1, \ldots \lambda_n^1$*, welchen wir kurz „Zustand A" nennen wollen. Es sei in der Umgebung des Punktes A $(\lambda_1^1, \lambda_2^1, \ldots \lambda_n^1)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \lambda_1}{\partial \eta_1} &\lesseqgtr 0; \quad \frac{\partial \lambda_i}{\partial \eta_1} = 0, \ (i = 2, 3, \ldots n) \\ \frac{\partial \lambda_2}{\partial \eta_2} &\lesseqgtr 0; \quad \frac{\partial \lambda_i}{\partial \eta_2} = 0, \ (i = 1, 3, 4, \ldots n) \end{aligned} \tag{10}$$

Das heißt, bei Veränderung von η_1 verändert sich nur λ_1, bei Veränderung von η_2 nur λ_2. Nun kann es wohl geschehen, daß bei der Veränderung von η_1 und η_2 einzeln die Veränderung des Systems stets reversibel bleibt, und daß bei Rückkehr der Parameterwerte zu den ursprünglichen η_1^0 und η_2^0 das System wieder in den Zustand A zurückkehrt. Bei gleichzeitiger Veränderung aber der beiden Parameter η_1 und η_2 kann sich die G-Fläche** so deformieren, daß das System in einen anderen Gleichgewichtszustand B $(\lambda_1^2, \lambda_2^2, \ldots \lambda_n^2)$ „überspringt", in welchem es nun auch verharrt, wenn sogar die beiden η die ursprünglichen Werte η_1^0 und η_2^0 annehmen. In der Umgebung des Punktes B braucht aber (10) auch nicht erfüllt zu sein. Verändern wir also jetzt η_1 allein, so verändert sich nicht nur λ_1, sondern auch λ_2, welches vorher nur durch eine Veränderung von η_2 beeinflußt wurde. Das gleiche gilt für η_2.

§ 2. In der vorliegenden Arbeit werden wir über die Konstitution des Systems, und also auch über die Natur der λ_i bzw. der η_i keine speziellen Annahmen machen. Wir werden rein phänomenologisch untersuchen, welche Gestalt die G-Fläche des Systems haben muß, damit

---

* Dieselben Bezeichnungen wie in ZS. f. Phys. **53**, 102, 1929.

** ZS. f. Phys. **53**, 102, 1929.

letzteres die erwähnte besondere Art von Hysterese aufweist. In einer späteren Arbeit werden wir die hier erhaltenen Formeln molekular-theoretisch begründen und nähere Angaben über die physikalisch-chemische Natur der betreffenden Systeme machen.

Wir fangen mit dem einfachst denkbaren Fall an. Es sei nämlich nur ein λ vorhanden und zwei η (η_1 und η_2). Die G-Fläche, welche hier also in eine G-Kurve degradiert, soll zwei Minima haben. Zwischen diesen liegt notwendig ein Maximum, welches einem labilen Gleichgewicht entspricht. Die drei Gleichgewichtszustände werden durch die Wurzeln der Gleichung

$$\frac{\partial G}{\partial \lambda} = 0 \tag{11}$$

gegeben. Ist Gl. 11 algebraisch, so muß sie mindestens dritten Grades sein. (Sie kann eventuell auch höheren Grades sein mit nur drei reellen Wurzeln.) Ist sie transzendent, so kann sie im Gebiet der drei Wurzeln

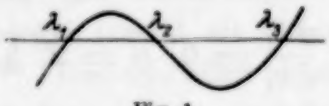


Fig. 1.

durch eine Kurve dritten Grades approximiert werden. Denn jedenfalls wird die Kurve $\frac{\partial G}{\partial \lambda}$ im Gebiet der drei Wurzeln λ_1, λ_2 und λ_3 von der in Fig. 1 dargestellten Gestalt sein. Es gilt also entweder genau oder mit praktisch stets genügender Approximation:

$$\frac{\partial G}{\partial \lambda} = (\lambda - \lambda_1)(\lambda - \lambda_2)(\lambda - \lambda_3). \tag{12}$$

Wenn wir Gl. 12 in der Gestalt

$$\lambda^3 + a_1 \lambda^2 + a_2 \lambda + a_3 = 0 \tag{13}$$

schreiben, so gilt:

$$\left.\begin{aligned} a_1 &= -(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) \\ a_2 &= \lambda_1\lambda_2 + \lambda_1\lambda_3 + \lambda_2\lambda_3 \\ a_3 &= -\lambda_1\lambda_2\lambda_3 \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Es sei

$$\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3. \tag{15}$$

Dann entspricht λ_2 dem Maximum von G und λ_1 und λ_3 den beiden Minima.

Nun werden die Koeffizienten a_1, a_2 und a_3 oder, was auf dasselbe hinausläuft, die Größen λ_1, λ_2 und λ_3 noch von den beiden äußeren Parametern η_1 und η_2, zuerst beliebig, abhängen können. Hängt nun speziell λ_1 nur von η_1 ab, während λ_3 von beiden η_1 und η_2 abhängt, so findet folgendes statt:

Befindet sich das System im Zustande λ_1, so ruft eine Veränderung von η_1 eine Verschiebung des Gleichgewichtes hervor. Dagegen bleibt eine Veränderung von η_2 ohne Einfluß auf die Zusammensetzung des Systems. Befindet sich aber das System im Zustande λ_3, so wird auch eine Veränderung von η_2 das System beeinflussen.

Wir müssen jetzt also untersuchen, wie ein Hinüberführen des Systems aus dem Zustande λ_1 in den Zustand λ_2 stattfindet. Nach den l. c. gemachten Ausführungen geschieht dies dann, wenn sich die G-Kurve so deformiert, daß λ_1 zu einem Sattelpunkt wird, wenn also der in Fig. 2 dargestellte Fall eintritt. In Fig. 2 ist durch die ausgezogene Linie die ursprüngliche G-Kurve dargestellt, und durch die punktierte Linie die deformierte Kurve. Es müssen also, wie man sieht, die Wurzeln λ_1 und λ_2 von (11) bzw. (13) zusammenfallen.

Verändern sich nun die λ mit den entsprechenden η monoton, so wird unter Umständen eine Veränderung von η_1 allein das Zusammenfallen von λ_1 und λ_2 hervorrufen und das System aus λ_1 in λ_3 überführen.

Fig. 2.

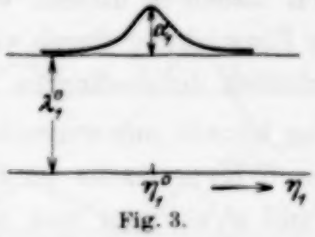


Fig. 3.

Wollen wir aber, daß unter keinen Umständen die Veränderung von nur η_1 dieses leisten kann, so müssen wir annehmen, daß die $\eta_1 - \lambda_1$-Kurve ein Maximum hat, so daß sich λ_1 bei Veränderung von η_1 in der Richtung $\lambda_1 \to \lambda_2$ etwas verschiebt, dann aber, bei weiterem Wachsen von η_1 wieder zurückgeht. λ_2 dagegen soll von η_1 unabhängig sein. Für solch eine Beziehung zwischen η_1 und λ_1 können natürlich die verschiedensten Ansätze gemacht werden. Wir legen hier einen der einfachsten möglichen zugrunde. Nämlich wir setzen:

$$\lambda_1 = \lambda_1^0 + \alpha_1 e^{-\beta_1 (\eta_1^0 - \eta_1)^2}, \tag{16}$$

wo λ_1^0, α_1, β_1 und $\eta_1^0 > 0$ Konstanten sind. Die Relation (16) ist in Fig. 3 graphisch dargestellt. Bei Veränderung von η_1 kann λ_1 höchstens den Wert $\lambda_1^0 + \alpha_1$ annehmen, welchen wir kleiner als λ_2 voraussetzen.

Machen wir nun für λ_2 einen ähnlichen Ansatz, nämlich:

$$\lambda_2 = \lambda_2^0 - \alpha_2 e^{-\beta_2 (\eta_2^0 - \eta_2)^2} \tag{17}$$

mit

$$\lambda_1^0 < \lambda_2^0;\ \alpha_1 < \lambda_2^0 - \lambda_1^0;\ \alpha_2 < \lambda_2^0 - \lambda_1^0;\ \alpha_1 + \alpha_2 \gtrless \lambda_2^0 - \lambda_1^0;\ \beta_1 \gg 1;\ \beta_2 \gg 1, \tag{18}$$

während wir für λ_3 eine sonst ganz beliebige Funktion von η_1 und η_2 wählen, mit der einzigen Einschränkung:

$$\lambda_3 = f(\eta_1, \eta_2) > \lambda_2^0, \tag{19}$$

so erhalten wir folgendes:

Für $\eta_1 = \eta_2 = 0$ befinde sich das System im Zustande λ_1. Wächst nun η_1, so verändert sich auch der Zustand des Systems, indem λ_1 sich zwischen λ_1^0 und $\lambda_1^0 + \alpha_1$ irgendwie verändert. Das System aber bleibt stets im Zustande λ_1, denn gemäß (18) bleibt immer $\lambda_1 < \lambda_2$. Verändert sich η_2, so bleibt dies auf das System ohne Einfluß, da die Veränderung von η_2 nur λ_2 beeinflußt, und es bleibt dabei auch immer $\lambda_1 < \lambda_2$. Wachsen aber η_1 und η_2 gleichzeitig bis an $\eta_1 = \eta_1^0$ und $\eta_2 = \eta_2^0$ an, so ververschieben sich λ_1 und λ_2 in entgegengesetzten Richtungen, und für ein bestimmtes Wertepaar (η_1, η_2) wird $\lambda_1 = \lambda_2$. Das System „klappt" in den Zustand λ_3 um, und wird gemäß (19) in diesem Zustande auch durch Veränderung von η_2 allein beeinflußt.

Wir haben in diesem Vorgang einen Fall von „Substitution" einer äußeren Einwirkung durch eine andere, was ja eine der charakteristischen Eigenschaften der bedingten Reflexe ist.

Man könnte nun versuchen, einen allgemeinen analytischen Ausdruck für eine G-Hyperfläche zu finden, welche von einer beliebigen Anzahl von λ und η abhängt und ähnliche „Substitutionseigenschaften" zeigt. Doch stößt dies auf große Schwierigkeiten. Weiter unten werden wir sehen, daß das Verhalten von komplizierten Systemen sich auf andere Weise, nämlich durch Kombination von „eindimensionalen" Fällen, darstellen läßt.

Wie gesagt, werden wir der molekular-theoretischen Begründung solcher Systeme eine besondere Arbeit widmen. Hier sei allerdings folgendes bemerkt. Aus (16), (17), (19) und (14) sehen wir, daß die Koeffizienten der Gl. (13) allgemein von der Gestalt sind:

$$a_i = A_i + \sum_k B_{ik}\, e^{l_{ik}\,[(\eta_1^0 - \eta_1)^2,\ (\eta_2^0 - \eta_2)^2]}, \tag{20}$$

wo l_{ik} eine Linearform von $(\eta_1^0 - \eta_1)^2$ und $(\eta_2^0 - \eta_2)^2$ bedeutet. Die Analogie zu (5) ist auffallend. Man wird wohl vermuten, daß schon ein relativ einfacher (quadratischer) Ansatz für die Abhängigkeit der φ von den entsprechenden Parametern unter Umständen das gewünschte Ergebnis liefern wird.

§ 3. Nun kehren wir aber wieder zu unseren eindimensionalen G-Flächen zurück und betrachten noch einige mögliche interessante

Eigenschaften derselben. Es sei jetzt λ_1 von η_1 und η_2 unabhängig; λ_2 dagegen hänge von beiden in folgender Weise ab:

$$\lambda_2 = \lambda_2^0 - \alpha_1 e^{-(\eta_1^0 - \eta_1)^2} - \alpha_2 e^{-(\eta_2^0 - \eta_2)^2}$$
$$\alpha_1 < \lambda_2^0 - \lambda_1^0; \quad \alpha_2 < \lambda_2^0 - \lambda_1^0; \quad \alpha_1 + \alpha_2 \gtreqless \lambda_2^0 - \lambda_1^0. \tag{21}$$

Befindet sich das System im Zustande λ_1 und verändert man η_1 oder η_2 einzeln, so hat dies auf das System gar keinen Einfluß. Verändert man aber η_1 und η_2 gleichzeitig, so wird $\lambda_1 = \lambda_3$ und das System geht in den Zustand λ_3 über. Ähnliches erhält man leicht für eine beliebige Anzahl von η. Wir sehen also, daß während das System durch die Veränderung der einzelnen äußeren Parameter nicht beeinflußt wird, es durch gleichzeitige Veränderung einer Gruppe von Parametern beeinflußt wird.

Ist speziell

$$\lambda_2^0 - \alpha_1 e^{-\eta_1^{0\,2}} - \alpha_2 e^{-\eta_2^{0\,2}} = \lambda_3, \tag{22}$$

pendelt also λ_2 zwischen λ_1 und λ_3, wenn sich η_1 und η_2 zwischen 0 und η_1^0 bzw. η_2^0 verändern, so hat für $\eta_1 = \eta_2 = 0$ das System nur einen

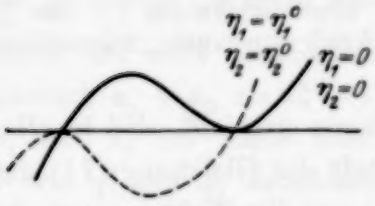


Fig. 4.

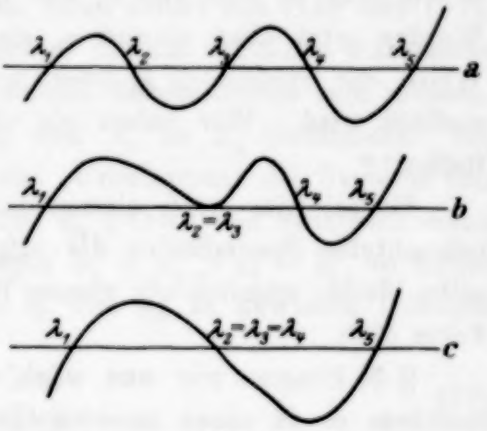


Fig. 5.

stabilen Gleichgewichtszustand, nämlich λ_1 (Fig. 4). Bei gleichzeitiger Veränderung von η_1 und η_2, welche λ_2 gemäß (22) beeinflussen, geht für $\eta_1 = \eta_1^0$ und $\eta_2 = \eta_2^0$ das System in den Zustand λ_3 über. Es kehrt aber wieder in λ_1 zurück, wenn η_1 und η_2 die ursprünglichen Werte ($= 0$) annehmen.

§ 4. Haben wir es mit mehr als zwei Minima der G-Fläche zu tun, so sieht man leicht ein, daß auch die Reihenfolge der Veränderung der äußeren Parameter auf den Endzustand von Einfluß ist. Hier tritt eben die Abhängigkeit von der Vorgeschichte besonders auf. Ein Beispiel ist in Fig. 5 dargestellt. Es gibt jetzt 5 Wurzeln von (11): λ_1, λ_2, λ_3, λ_4 und λ_5. Es sei $\lambda_3 =$ Konst. und es verändere sich die Größe λ_3 gemäß

(16) so, daß mit wachsendem η_1 $\lambda_2 = \lambda_3$ wird. λ_4 dagegen hänge in ähnlicher Weise wie (17) von η_2 ab, und beim Wachsen des letzteren werde $\lambda_4 = \lambda_3$. Ist das System ursprünglich im Zustande λ_3 und verändern wir zuerst η_1 und dann η_2, so geht es, wie man aus Fig. 5 sieht, in den Zustand λ_1 über. Ändert sich aber zuerst η_2 und dann η_1, so geht das System in den Zustand λ_5 über, wie eine einfache Überlegung zeigt.

Ein anderer möglicher Fall ist auch von Interesse. Es seien wieder fünf Wurzeln λ vorhanden. Es hänge λ_1 von η_1 nach (16) ab, λ_2 von η_2 nach (17) und λ_3 hänge von η_1 und η_2 so ab, daß bei Vergrößerung von η_2 λ_3 sich in der Richtung $\lambda_3 \rightarrow \lambda_4$ verschiebt. λ_4 hänge wiederum von einem dritten Parameter η_3 nach (17) ab und λ_5 sei eine im übrigen beliebige Funktion der drei Parameter η_1, η_2 und η_3, welche immer größer als λ_4 ist.

Ist ursprünglich das System im Zustande λ_1, so sind Veränderungen von η_2 und η_3 ohne Einfluß. Bei gleichzeitigem Einwirken von η_1 und η_2 geht dann das System, wie oben geschildert, in den Zustand λ_3 über, in welchem es nun von η_1 und η_2, aber nicht von η_3 beeinflußt wird. Werden jetzt aber η_2 und η_3 gleichzeitig betätigt, so geht in ähnlicher Weise das System in λ_5 über, wo es jetzt von allen η_1, η_2 und η_3 beeinflußt wird. Wir haben ein elementares Analogon zum „sekundären Reflex“ *.

Es sei hier noch einmal darauf aufmerksam gemacht, daß in allen betrachteten Spezialfällen die allgemeine Gestalt der Gleichung (11) dieselbe bleibt; nämlich ein ganzes Polynom in λ mit Koeffizienten von der Form (20).

§ 5. Fragen wir nun nach dem weiteren Schicksal des Systems, nachdem es in einen anderen Gleichgewichtszustand hinübergeführt ist, so ist folgendes zu sagen. Wir fassen, um einen bestimmten Fall zu betrachten, das in § 2 behandelte System ins Auge. Ist nun der der Wurzel λ_1 entsprechende Minimalwert von G kleiner als derjenige, welcher der Wurzel λ_3 entspricht, so kann nach gewisser Zeit das System spontan wieder in den stabileren Zustand λ_1 zurückkehren. Ob dieses spontane Zurückkehren überhaupt stattfindet, und wie lange Zeit es braucht, hängt von der Größe der „Maximaschwelle“ ab, welche zwischen den beiden Minima der G-Fläche liegt. In jedem physikalisch-chemischen System sind immer mikroskopische Schwankungen der Zusammensetzung vorhanden. Die größeren Schwankungen treten nach den bekannten Gesetzen

* I. Pavlov, l. c. S. 33.

der Statistik entsprechend seltener auf. Allerdings werden diejenigen Schwankungen, deren Größe die „Maximaschwelle" übertrifft, eine teilweise Rückkehr des Systems in den alten, stabileren Zustand bedingen. Wird der Vorgang der gleichzeitigen Veränderung von η_1 und η_2 nicht genügend oft wiederholt, so kehrt allmählich das System nach λ_1 zurück, und wird wieder gegen die Veränderung von η_2 unempfindlich.

§ 6. In den oben betrachteten Fällen besitzen die Systeme Eigenschaften, welche eine gewisse Analogie mit den entsprechenden physiologischen Eigenschaften aufweisen. Es tritt aber bei jeder Art von Systemen nur eine bestimmte Eigenschaft vereinzelt auf. Nun ist es aber nicht schwer einzusehen, daß beim Zusammenwirken von mehreren Systemen von den obenbetrachteten Arten, auch viel kompliziertere Verhältnisse auftreten werden.

In dem in § 2 betrachteten System hängt die G-Fläche außer von λ und von η_1 und η_2 noch von den Konstanten λ_1^0, λ_2^0, α_2, α_1, β_1, β_2, η_1^0 und η_2^0 ab. Diese konstanten Parameter hängen von der Größe und der Konfiguration des Systems ab. Nun folgt sofort aus (16) und (17), daß für gegebene Werte dieser Konstanten, für die variablen Parameter η_1 und η_2 Schwellenwerte existieren, welche überschritten sein müssen, damit der dort besprochene Übergang von λ_1 zu λ_2 stattfindet. Ist nämlich $\alpha_1 + \alpha_2 = \lambda_2^0 - \lambda_1^0$, so findet das „Umklappen" des Systems von λ_1 nach λ_3 nur dann statt, wenn η_1 und η_2 genau die entsprechenden Werte η_1^0 und η_2^0 annehmen. Ist dagegen $\alpha_1 + \alpha_2 > \lambda_1^0 - \lambda_1^0$, so findet das Umklappen nur dann statt, wenn η_1 und η_2 in gewissen Grenzen liegen:

$$\begin{aligned} \eta_1' &< \eta_1 < \eta_1'' \\ \eta_2' &< \eta_2 < \eta_2'' \end{aligned} \tag{23}$$

Sind η_1 und η_2 zu klein oder zu groß, so bleibt das System im Zustande λ_1.

Wir denken uns nun eine große Anzahl von solchen Systemen s, welche sonst gleich sind, aber verschiedene Schwellenwerte, bzw. Grenzen (23) für η_2 haben, und betrachten sie als ein Gesamtsystem S. Über die unbestimmt gelassene Funktion $\lambda_3 = f(\eta_1, \eta_2)$, (19), machen wir die Annahme, daß sie so beschaffen ist, daß λ_3 sich nur dann merklich verändert, wenn η_2 in gewissen Schranken variiert, welche mit den Schranken (23) für das betreffende s-System zusammenfallen sollen. Wir denken uns weiter, daß η_1 und η_2 nicht direkt durch äußere Eingriffe verändert werden, sondern daß die Veränderung von η_1 durch irgendeine äußere Einwirkung E_1, diejenige von η_2 durch eine Einwirkung E_2 ausgelöst wird. Es soll ferner eine Veränderung von λ in einem der Teilsysteme

s irgendeine Reaktion R im Gesamtsystem auslösen. Es löse nun jede Veränderung E_1 eine impulsartige Veränderung von η_1 aus, so daß innerhalb einer sehr kurzen Zeit t_1 die Größe η_1 von Null ab bis an einen maximalen Wert η_1^m, mit $\eta_1' < \eta_1^m < \eta_1''$, ansteigt und dann wieder auf Null abfällt. Dagegen soll E_2 eine Veränderung von η_2 hervorrufen, welche durch eine sehr schnell ansteigende, aber nachher langsam abklingende Kurve dargestellt wird (Fig. 6).

Befinden sich nun alle s-Systeme in den Zuständen λ_1, so löst die Einwirkung E_1 immer die Reaktion R im Gesamtsystem S aus (unbedingter Reflex). Dagegen ist E_2 allein ohne Einfluß. Lassen wir nun zuerst E_1

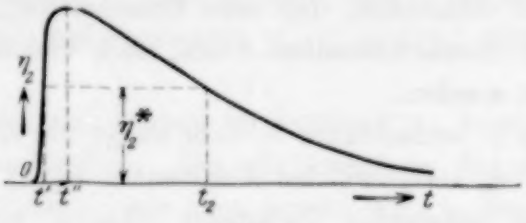


Fig. 6.

einwirken, so daß R ausgelöst ist, und dann nach einer Zeit $t > t_1$, E_2, so bleiben doch alle s-Systeme im Zustande λ_1. Denn nach $t > t_1$ ist η_1 wieder auf Null herabgesunken, und die s-Systeme bleiben alle in λ_1, wie man auch η_2 verändern mag.

Lassen wir aber zuerst (zur Zeit $t = 0$) E_2 einwirken und dann E_1, nach einer gewissen Zeit t_2, so geschieht folgendes: Im Moment t_2 hat η_2 einen ganz bestimmten Wert $\eta_2^* = f(t_2)$ (Fig. 6). Da gemäß unserer Annahme im System S Teilsysteme s mit verschiedensten Grenzen (23) für η_2 vorhanden sind, so werden sich einige s finden, für welche das betreffende η_2^* gerade in die nötigen Grenzen fällt. Diese Systeme, welche wir mit s^* bezeichnen, werden daher zur Zeit t_2 in den Zustand λ_2 übergehen, während die übrigen in λ_1 bleiben.

Wird jetzt die Wirkung E_2 allein ausgeübt, so daß η_2 wieder nach dem durch Fig. 6 veranschaulichtem Gesetz ausgelöst wird, so können nur die s^*-Systeme auf die Veränderung von η_2 ansprechen, und dies auch nur zu den Zeitmomenten, wenn η_2 die in den nötigen Grenzen liegenden Werte $\eta_2^* \pm \Delta \eta_2$ annimmt. Dies aber geschieht zweimal: einmal auf dem aufsteigenden Ast der Kurve, und ein zweites Mal auf dem abfallenden. Ersteres geschieht nach der Zeit t' nach der Einwirkung E_2, letzteres nach der Zeit t_2 (Fig. 6). Nun haben wir aber in l. c. gesehen†, daß man stets den Umstand berücksichtigen muß, daß das System einer gewissen end-

† Zs. f. Phys. **53**, 102, 1929.

lichen Zeit bedarf, um sich in den den neuen Werten der Parameter entsprechenden Gleichgewichtszustand einzustellen. Eine sehr kurze stoßartige Veränderung des Parameters wird also überhaupt ohne Einfluß bleiben. Ist also der Aufstieg der $\eta_2 - t$-Kurve genügend steil, so bleibt die Wirkung bei t' aus, und nur diejenige bei t_2 wird erhalten. Es muß allerdings für die Zeit t'' (Fig. 6) gelten:

$$t'' \leqslant t_1.$$

Wir haben also folgende Erscheinung vor uns:

Wird die „neutrale" Einwirkung E_2 nach derjenigen E_1 ausgeübt, so bleibt E_2 auch später unwirksam. Wird dagegen E_2 t_2 Sekunden vor E_1 ausgeübt, so folgt bei Einwirkung von E_2 allein das Auslösen von R genau t_2 Sekunden nach der Einwirkung. Wir finden hier eine Analogie zu den entsprechenden Eigenschaften der bedingten Reflexe*.

§ 7. Es ist nicht unsere Absicht hier weitere mögliche Analogien im einzelnen zu verfolgen. Wir wollen nur darauf hinweisen, daß man durch entsprechende Kombinationen von Systemen, welche in § 2 bis 4 untersucht worden sind, beliebig komplizierte Verhältnisse wiedergeben kann. Es sei deshalb nur noch ein allgemeines Schema skizziert, dessen Durcharbeiten im einzelnen dem Leser überlassen sein mag.

Es bestehe das S-System aus s-Systemen von verschiedenen Arten. Diejenigen, welche nach dem Schema von § 2 gebaut sind, nennen wir Systeme s_a. Diejenigen, welche die in § 3 besprochenen Eigenschaften aufweisen, bezeichnen wir mit s_b; und endlich die in § 4 untersuchten durch s_c. Die verschiedenen s-Systeme von der nämlichen Art können sich noch dadurch unterscheiden, daß die Natur der η und λ in ihnen verschieden ist.

Es soll

$$s_a\left(\eta_{1a}^{i}, \eta_{2a}^{k}, \lambda_a^{i}\right)$$

ein s_a-System bedeuten, bei welchem die Veränderung von η_{1a}^{i} immer eine Veränderung von λ_a^{i} hervorruft, dagegen eine Veränderung von η_{2a}^{k} nur nach gleichzeitiger Veränderung mit η_{1a}^{i} wirksam wird (§ 2).

Es bedeute ferner:

$$s_b\left(\eta_b^{i}, \eta_b^{j}, \ldots \eta_b^{k}, \lambda_b^{h}\right)$$

ein s_b-System, welches nur auf die gleichzeitige Veränderung aller $\eta_b^{i}, \eta_b^{i}, \ldots \eta_b^{k}$ anspricht.

Endlich sei

$$s_c\left(\eta_c^{i}, \eta_c^{j}, \ldots \eta_c^{k}, \lambda_c^{h}\right)$$

* I. Pavlov, l. c. S. 27 u. 39.

ein s_c-System, welches durch Veränderung von λ_c^h nur dann entspricht, wenn die η genau in der Reihenfolge

$$\eta_c^i, \eta_c^j, \dots \eta_c^k$$

nacheinander verändert werden (§ 4).

Es ist immer η_{2a}^i von η_{1a}^i verschieden.

Die Veränderung von λ_a^i löse immer die Reaktion R_i aus.

Die Veränderung einiger η_{2a}^i sei durch E_2^i in der in § 6 geschilderten Weise ausgelöst. Die Veränderung von anderen η_{2a}^i sei durch Veränderung von λ_b^i oder λ_c^i ausgelöst. (Es soll also die Anzahl der η_{2a}^i größer sein, also diejenige der E_2^i. Die Gesamtzahl der η_{2a}^i ist gleich der Gesamtzahl aller E_2^i, λ_b^i und λ_c^i.)

Die Veränderung von η_{1a}^i sei durch E_1^i in der oben geschilderten Weise ausgelöst. Es seien auch η_{2a}^i, η_b^i und η_c^i identisch. Also $\eta_{2a}^i = \eta_b^i = \eta_c^i$.

Es seien ferner die verschiedensten Kombinationen der Indizes $i\,j\,k\dots$ in den s-Systemen vorhanden.

Endlich sei angenommen, daß die E_1^i-Einwirkungen alle in Paare zerfallen (E_1^i, $E_1^{i'}$), derart, daß das Nichtauftreten von E_1^i immer mit dem Auftreten von $E_1^{i'}$ verknüpft ist, und umgekehrt. Durch Vermittlung von η_{1a}^i und λ_a^i in allen Systemen vom Typus

$$s_a\left(\eta_{1a}^i, \eta_{2a}^k, \lambda_a^i\right),$$

in welchem i gegeben ist, k aber noch verschiedenste Werte annehmen kann, löst E_1^i die Reaktion R_i aus. Wir schreiben dies abgekürzt so:

$$E_1^i \rightarrow \eta_{1a}^i \rightarrow \lambda_a^i \rightarrow R_i. \tag{24}$$

Desgleichen:

$$E_1^{i'} \rightarrow \eta_{1a}^{i'} \rightarrow \lambda_a^{i'} \rightarrow R_i'. \tag{25}$$

Die Reaktionen R_i und R_i' sollen sich gegenseitig aufheben.

Es befinden sich ursprünglich alle s-Systeme im Zustande λ_1.

Das in solcher Weise zusammengesetzte System hat nun unter anderem auch die folgende Eigenschaft:

A. Wir üben drei Einwirkungen E_2^l, E_2^m, E_2^n in der hier angegebenen Reihenfolge nacheinander aus, und sofort nachdem eine Einwirkung E_1^x. Dann üben wir E_2^l, E_2^m und E_2^n einzeln aus, ohne aber nachher E_1^x auszuüben. Das Resultat wird nun folgendes sein:

Bei der ersten Einwirkung wirkt erstens die Reihenfolge E_2^l, E_2^m, E_2^n auf das in S als Teilsystem enthaltene

$$s_c\left(\eta_c^l, \eta_c^m, \eta_c^n, \lambda_c^y\right) \tag{26}$$

und bewirkt eine Veränderung von λ_c^y. Letztere ruft eine Veränderung von η_{2a}^y hervor in allen s-Systemen von der Art:

$$s_a\left(\eta_{1a}^i, \eta_{2a}^y, \lambda_a^i\right),$$

wo i verschiedene Werte hat. Zu diesen gehört auch das System

$$s_a\left(\eta_{1a}^x, \eta_{2a}^y, \lambda_a^x\right). \tag{27}$$

Durch E_1^x wird aber in diesem System auch η_{1a}^x verändert, so daß es jetzt in den entsprechenden λ_3-Zustand übergeht und auch auf die Veränderung von η_{2a}^y ansprechen wird. Jedesmal also, wenn wir die Einwirkungen E_2^l, E_2^m, E_2^n in dieser Reihenfolge ausüben, wird vermittelst der Systeme (26) und (27) auch λ_a^x verändert, also R_x ausgelöst. Es ist also jetzt:

$$E_2^l E_2^m E_2^n \to \lambda_c^y \to \eta_{2a}^y \to \lambda_a^x \to R_x; \tag{28}$$

vorher aber wurde R_x nur durch E_1^x nach dem Schema

$$E_1^x \to \eta_{1a}^x \to \lambda_a^x \to R_x$$

ausgelöst.

Außerdem werden aber bei der ersten Einwirkung E_2^l, E_2^m, E_2^n auf S die Einwirkungen E_2^l, E_2^m, und E_2^n auch einzeln, durch Beeinflussung der s-Systeme

$$s_a\left(\eta_{1a}^x, \eta_{2a}^l, \lambda_a^x\right),$$
$$s_a\left(\eta_{1a}^x, \eta_{2a}^m, \lambda_a^x\right),$$
$$s_a\left(\eta_{1a}^x, \eta_{2a}^n, \lambda_a^x\right),$$

die Fähigkeit erhalten, λ_a^x zu beeinflussen, und also R_x auslösen. Es wird also:

$$\left.\begin{aligned} E_2^l &\to \eta_{2a}^l \to \lambda_a^x \to R_x, \\ E_2^m &\to \eta_{2a}^m \to \lambda_a^x \to R_x, \\ E_2^n &\to \eta_{2a}^n \to \lambda_a^x \to R_x. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Da aber, wie gesagt, wir nachher E_2^l, E_2^m und E_2^n einzeln einwirken lassen, E_1^x aber nachher nicht ausüben, so bedeutet dies, daß wir nach dem Ausüben von E_1^l, E_2^m und E_2^n, einzeln jedesmal $E_1^{x'}$ ausgeübt haben. Dann wird aber, vermittelst der s-Systeme

$$s_a\left(\eta_{1a}^{x'}, \eta_{2a}^l, \lambda_a^{x'}\right),$$
$$s_a\left(\eta_{1a}^{x'}, \eta_{2a}^m, \lambda_a^{x'}\right),$$
$$s_a\left(\eta_{1a}^{x'}, \eta_{2a}^n, \lambda_a^{x'}\right),$$

ähnlich wie oben:

$$\left.\begin{aligned} E_2^l &\to \eta_{2a}^l \to \lambda_a^{x'} \to R_x', \\ E_2^m &\to \eta_{2a}^m \to \lambda_a^{x'} \to R_x', \\ E_2^n &\to \eta_{2a}^n \to \lambda_a^{x'} \to R_x', \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

welche Beziehungen zusammen mit (29) gelten müssen. Da aber R_x durch R'_x aufgehoben wird, so bedeutet das gleichzeitige Bestehen von (29) und (30), daß E_2^l, E_2^m, und E_2^n einzeln genommen keinen Einfluß auf das System haben werden. Dagegen löst die Reihenfolge $E_2^l\, E_2^m\, E_2^n$ die Reaktion R_x aus. Da eine andere Reihenfolge, etwa $E_2^m\, E_2^l\, E_2^n$, nicht λ_c^y, sondern irgendein anderes λ_c^i verändern wird, und da nur λ_c^y wegen gleichzeitiger Einwirkung von E_1^x mit letzteren gekoppelt wurde, so bleibt nur die Reihenfolge E_2^l, E_2^m, E_2^n als „bedingte Einwirkung" tätig. Vor Ausführen von A. bestand

$$E_1^x \rightarrow R_x,$$

nach Ausführen von A. besteht zudem noch und nur noch:

$$E_2^l\, E_2^m\, E_2^n \rightarrow R_x.$$

Es ist nicht schwer, in ähnlicher Weise einzusehen, daß unser S-System, welches ja in ursprünglichem Zustande auf die E_2^i überhaupt nicht reagiert, durch eine Reihe von entsprechenden Eingriffen in einen Zustand versetzt werden kann, in welchem es etwa auf die Summe $E_2^m + E_2^n$, nicht aber auf E_2^m und E_2^n einzeln reagiert.

Wie schon erwähnt, konnte man versuchen, einen allgemeinen Ausdruck für eine beliebige mehrdimensionale G-Fläche, welche von beliebig vielen λ und η abhängt und welche alle die hier betrachteten Eigenschaften zeigt, zu finden. Wir hätten dann ein System, welches nicht in einzelne s-Systeme zerfallen würde. Abgesehen aber von der sehr großen Schwierigkeit, ein solches Problem zu lösen, muß man dazu bemerken, daß, wenn überhaupt einmal eine Interpretierung der Physiologie des Großhirns von dem hier entwickelten Gesichtspunkt versucht werden wird, die Tatsachen der Lokalisationen im Großhirn* eher zugunsten eines Aufbaues des gesamten S-Systems aus sehr vielen s-Systemen zu sprechen scheinen.

Will man übrigens versuchen eine physikalisch-chemische Interpretierung der bedingten Reflexe überhaupt zu finden, so ist es schwer einzusehen, welcher anderer allgemeiner Standpunkt, als der hier entwickelte, von Systemen mit mehreren Gleichgewichtslagen ausgehende, angenommen werden kann**. Methodologisch wird man dann wohl so vorgehen, daß man die hier skizzierte Theorie der s-Systeme, welche ziemlich elementare Eigenschaften zeigen, vervollkommnet, und dann aus den Tatsachen der

* Vgl. etwa Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie, herausgegeben von A. Bethe, G. v. Bergmann, G. Embden und A. Ellinger. Band 10, S. 418 und 600. Berlin, J. Springer, 1927.

** Vgl. allerdings das interessante Modell für bedingte Reflexe von C. L. Hull und H. D. Baernstein, Science **70**, 14, 1929. Auf das Verhältnis dieses Modells zu unseren Ausführungen kommen wir noch später a. a. O. zurück.

Hirnphysiologie auf die Art der Zusammensetzung des S-Systems aus den verschiedenen s-Systemen schließt.

§ 8. Zum Schlusse seien noch einige kurze Bemerkungen über das vermeintliche Fehlen „des Spezifischen der Vergangenheit in den physikalischen Formeln“ (L. v. Bertalanffy)*, welches Fehlen zwischen den rein physikalischen Erscheinungen und den Lebenserscheinungen eine unüberbrückbare Kluft bedeutet*. Solange wir uns in der Physik auf eindeutige Gleichgewichtszustände beschränken, trifft dies noch zu. Schon bei Mehrdeutigkeit der Bestimmung dieser Gleichgewichte ist dem, wie wir gesehen haben, nicht mehr so. Ganz allgemein aber tritt „das Spezifische der Vergangenheit“ in allen physikalischen Erscheinungen auf, bei welchen es sich nicht um Gleichgewichtslagen handelt.

Betrachten wir irgendwelches physikalisches System, dessen Veränderung durch ein System von ganz beliebigen Differentialgleichungen beschrieben ist. Das System der Differentialgleichungen enthält im allgemeinen die Ableitungen der Zustandsgrößen λ_k des physikalischen Systems nach den Koordinanten und nach der Zeit, und außerdem noch gewisse Parameter, welche die äußeren Bedingungen ausdrücken und welche mit den letzteren sich in irgendwelcher Weise mit der Zeit verändern können. Das System der Differentialgleichungen ist also im allgemeinen von der Form:

$$f_i\left[\frac{\partial \lambda_1}{\partial x}, \frac{\partial \lambda_1}{\partial y}, \frac{\partial \lambda_1}{\partial z}, \frac{\partial \lambda_1}{\partial t}, \cdots \frac{\partial \lambda_k}{\partial x}, \frac{\partial \lambda_k}{\partial t}, \ldots, \eta_1(t), \ldots \eta_n(t)\right] = 0, \quad (31)$$

wo die Parameter η_k (t) gegebene, aber sonst beliebige Funktionen der Zeit sind.

Nun sind in einem Augenblick t die Werte λ_k durch das Gleichungssystem allein nicht bestimmt. Auch genügt dazu die Angabe der augenblicklichen Werte der η_k nicht. Denn, außer gewissen Anfangsbedingungen, welche den Zustand des Systems zu einer gewissen vergangenen Zeit festlegen, müssen wir vor allem die Abhängigkeit der η_k von der Zeit oder, mit anderen Worten ausgedrückt, die genaue Vorgeschichte des Systems kennen.

Res. Depart. Westinghouse Electric and Mfg. Co., East Pittsburgh, Pa., August 1929.

* l. c. S. 18.

Über die longitudinalen Eigenlösungen der Heisenberg-Paulischen elektromagnetischen Gleichungen.

Von **L. Rosenfeld**, z. Zt. in Zürich.

(Eingegangen am 20. September 1929.)

Die longitudinalen Eigenlösungen der von Heisenberg und Pauli modifizierten Maxwellschen Gleichungen werden aufgestellt und angewandt auf die Berechnung der elektrischen Wechselwirkungsenergie. Die Wahrscheinlichkeit der diesen Lösungen entsprechenden Übergänge wird diskutiert. Zum Schluß wird der Zusammenhang mit der neuen, ε-freien Fassung der Quantenelektrodynamik von Heisenberg und Pauli erörtert.

Einleitung. Zur Quantelung der elektromagnetischen Potentiale haben es Heisenberg und Pauli* nötig gefunden, die Maxwellschen Gleichungen durch Hinzufügen von gewissen, einem Parameter ε proportionalen Zusatzgliedern zu modifizieren, mit der Vorschrift, in den Endresultaten der Rechnungen zum Limes $\varepsilon = 0$ überzugehen. Als Eigenlösungen dieser modifizierten Gleichungen treten dann neben die beiden polarisierten transversalen Schwingungen noch zwei longitudinale Lösungen, die nicht den Charakter harmonischer Schwingungen haben, sondern sich als Schwingungen, deren Amplituden selber lineare Funktionen der Zeit sind, beschreiben lassen.

In ihrer Arbeit haben Heisenberg und Pauli die direkte Behandlung dieser Lösungen dadurch vermieden, daß sie als ungestörtes System nicht die reine Hohlraumstrahlung betrachtet, sondern diese Strahlung einer ad hoc konstruierten, einem zweiten kleinen Parameter δ proportionalen Störung unterworfen haben, wodurch auch die longitudinalen Lösungen harmonische Schwingungen (mit von δ abhängigen Amplituden) werden. Es ist aber wohl erwünscht, einen solchen Kunstgriff durch die direkte Untersuchung der in Frage stehenden Lösungen zu ersetzen und somit ihre Rolle ohne den Umweg über den Parameter δ nachzuweisen. Dies soll im folgenden geschehen.

§ 1. Separation der transversalen Schwingungen. Wir betrachten zunächst den Strahlungsanteil der Hamiltonschen Funktion

$$\overline{H}^{(s)} = \int d\,V \left\{ \frac{1}{16\pi} \left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i} \right)^2 + 2\pi c^2 \Pi_k^2 - c \frac{\partial \Phi_4}{\partial x_k} + \frac{2\pi c^2}{\varepsilon} \Pi_4^2 - c \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_k} \Pi_4 \right\} \quad \text{(H. P. 79).} \qquad (1)$$

* ZS. f. Phys. **56**, 1, 1929. Hier mit H. P. zitiert.

Dabei sind $\boldsymbol{\Phi}_k$ ($k = 1, 2, 3$), $\boldsymbol{\Phi}_4$ (bei H. P. mit $\boldsymbol{\Phi}_0$ bezeichnet) das Vektor- bzw. das skalare Potential und die konjugierten Größen $\boldsymbol{\Pi}_k$, $\boldsymbol{\Pi}_4$ hängen mit der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}_k$ und der Div $\boldsymbol{\Phi}$ zusammen durch

$$\boldsymbol{\Pi}_k = -\frac{1}{4\pi c}\mathfrak{E}_k, \qquad \boldsymbol{\Pi}_4 = \frac{\varepsilon}{4\pi c}\operatorname{Div}\boldsymbol{\Phi} \quad \text{(H. P. 60')}; \tag{2}$$

die Vertauschungsrelationen lauten:

$$[\boldsymbol{\Pi}_\varrho(\mathfrak{r}),\ \boldsymbol{\Phi}_\sigma(\mathfrak{r}')] = \frac{h}{2\pi i}\delta_{\varrho\sigma}\delta(\mathfrak{r},\mathfrak{r}') \quad \text{(H. P. 61')}. \tag{3}$$

(Die griechischen Indizes variieren von 1 bis 4.)

Im würfelförmigen Hohlraum der Kantenlänge L lauten die Raumanteile der Eigenfunktionen für die verschiedenen Komponenten von $\boldsymbol{\Phi}$ und $\boldsymbol{\Pi}$

$$\left.\begin{aligned}
u_1^{(r)} &= \sqrt{\frac{8}{L^3}}\cos\frac{\pi k_1^{(r)} x_1}{L}\sin\frac{\pi k_2^{(r)} x_2}{L}\sin\frac{\pi k_3^{(r)} x_3}{L},\\
u_2^{(r)} &= \sqrt{\frac{8}{L^3}}\sin\frac{\pi k_1^{(r)} x_1}{L}\cos\frac{\pi k_2^{(r)} x_2}{L}\sin\frac{\pi k_3^{(r)} x_3}{L},\\
u_3^{(r)} &= \sqrt{\frac{8}{L^3}}\sin\frac{\pi k_1^{(r)} x_1}{L}\sin\frac{\pi k_2^{(r)} x_2}{L}\cos\frac{\pi k_3^{(r)} x_3}{L},\\
u_4^{(r)} &= \sqrt{\frac{8}{L^3}}\sin\frac{\pi k_1^{(r)} x_1}{L}\sin\frac{\pi k_2^{(r)} x_2}{L}\sin\frac{\pi k_3^{(r)} x_3}{L},
\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

wobei die $k_i^{(r)}$ ganze Zahlen sind.

Die $\boldsymbol{\Phi}_\alpha$ und $\boldsymbol{\Pi}_\alpha$ lassen sich folglich darstellen durch

$$\left.\begin{aligned}
\boldsymbol{\Phi}_\alpha &= \sum_r q_\alpha^{(r)} u_\alpha^{(r)},\\
\boldsymbol{\Pi}_\alpha &= \sum_r p_\alpha^{(r)} u_\alpha^{(r)}.
\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Infolge der Orthogonalitätsrelationen

$$\sum_r u_\alpha^{(r)}(\mathfrak{r})\, u_\alpha^{(r)}(\mathfrak{r}') = \delta(\mathfrak{r},\mathfrak{r}'), \tag{6}$$

bekommt man durch Einsetzen von (5) in (3)

$$\left[q_\alpha^{(r)}, q_\beta^{(s)}\right] = \left[p_\alpha^{(r)}, p_\beta^{(s)}\right] = 0, \qquad \left[p_\alpha^{(r)}, q_\beta^{(s)}\right] = \frac{h}{2\pi i}\delta_{rs}\delta_{\alpha\beta}; \tag{7}$$

die q und p sind kanonisch konjugiert.

Als Funktion von q und p wird die Hamiltonsche Funktion (1) eine Summe (über den Index r) von Gliedern, die alle folgende Gestalt

haben (der Index r bei den q, p, k usw. ist hier und häufig im folgenden unterlassen):

$$\overline{H}_0^{(r)} = 2\pi c^2\left(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 + \frac{1}{\varepsilon}\,p_4^2\right) - \frac{c\pi}{L}\,q_4 \sum_i k_i p_i + \frac{c\pi}{L}\,p_4 \sum_i k_i q_i + \frac{\pi}{8L^2}(\mathfrak{q}\times\mathfrak{k})^2; \tag{8}$$

$\mathfrak{q}\times\mathfrak{k}$ bedeutet das Vektorprodukt der Vektoren $\mathfrak{q}\,(q_1, q_2, q_3)$ und $\mathfrak{k}\,(k_1, k_2, k_3)$. Es genügt, $\overline{H}_0^{(r)}$ zu untersuchen.

Durch eine Drehung $(D_{lm}^{(r)})$ des Koordinatensystems bringe man die z-Achse in die Fortpflanzungsrichtung $\mathfrak{k}$, so daß die neuen Komponenten von $\mathfrak{k}$ $(0, 0, |\mathfrak{k}|)$ lauten*. Wenn die neuen Komponenten von q und p bzw. mit a und b bezeichnet werden, nimmt die Hamiltonfunktion (8) die Form an

$$\overline{H}_0^{(r)} = \overline{H}_{01}^{(r)} + \overline{H}_{02}^{(r)}, \tag{9}$$

$$\overline{H}_{01}^{(r)} = 2\pi c^2(b_1^2 + b_2^2) + \frac{\pi|\mathfrak{k}|^2}{8L^2}(a_1^2 + a_2^2), \tag{10}$$

$$\overline{H}_{02}^{(r)} = 2\pi c^2\left(b_3^2 + \frac{1}{\varepsilon}\,b_4^2\right) - \frac{c\pi|\mathfrak{k}|}{L}(a_4 b_3 - a_3 b_4); \tag{11}$$

die Eigenlösungen sind somit in zwei Gruppen (a_1, a_2), (a_3, a_4) getrennt. Nach (10) stellt die erste Gruppe offenbar zwei transversale, aufeinander senkrecht polarisierte, harmonische Schwingungen von der Frequenz

$$\nu^{(r)} = \frac{c|\mathfrak{k}^{(r)}|}{2L} \tag{12}$$

dar. Wir setzen für sie

$$\left.\begin{aligned} a_\lambda^{(r)} &= \frac{1}{i}\sqrt{\frac{hc^2}{2\pi\nu^{(r)}}}\left(M_{r,\lambda}^{1/2} e^{\frac{2\pi i}{h}\chi_{r,\lambda}} - e^{-\frac{2\pi i}{h}\chi_{r,\lambda}} M_{r,\lambda}^{1/2}\right),\\ b_\lambda^{(r)} &= \sqrt{\frac{h\nu^{(r)}}{8\pi c^2}}\left(M_{r,\lambda}^{1/2} e^{\frac{2\pi i}{h}\chi_{r,\lambda}} + e^{-\frac{2\pi i}{h}\chi_{r,\lambda}} M_{r,\lambda}^{1/2}\right),\\ &(\lambda = 1, 2) \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

* Ein mögliches Schema für $D_{lm}^{(r)}$ ist das folgende:

l \ m	1	2	3
1	$\dfrac{k_2}{\sqrt{k_1^2+k_2^2}}$	$\dfrac{k_1 k_3}{\lvert\mathfrak{k}\rvert\sqrt{k_1^2+k_2^2}}$	$\dfrac{k_1}{\lvert\mathfrak{k}\rvert}$
2	$-\dfrac{k_1}{\sqrt{k_1^2+k_2^2}}$	$\dfrac{k_2 k_3}{\lvert\mathfrak{k}\rvert\sqrt{k_1^2+k_2^2}}$	$\dfrac{k_2}{\lvert\mathfrak{k}\rvert}$
3	0	$-\dfrac{\sqrt{k_1^2+k_2^2}}{\lvert\mathfrak{k}\rvert}$	$\dfrac{k_3}{\lvert\mathfrak{k}\rvert}$

Die dritte Spalte ist bei allen möglichen Schemata dieselbe.

indem wir die üblichen Anzahl- und Phasenvariablen $M_{r,\lambda}$, $\chi_{r,\lambda}$ einführen. $\left[\text{Es ist } e^{\frac{2\pi i}{h}\chi_{r,\lambda}} f(M_{r,\lambda}) = f(M_{r,\lambda}-1)\right]$. Der entsprechende Energieanteil nimmt dann die Form

$$\overline{H}_{01}^{(r)} = \sum_{\lambda=1,2} (M_{r,\lambda} + \tfrac{1}{2}) h \nu^{(r)} \tag{14}$$

an.

Bevor wir zu unserer eigentlichen Aufgabe, der Bestimmung von a_3 und a_4 übergehen, schreiben wir noch die Werte der Φ_a und Π_a als Funktionen der a und b hin:

$$\left.\begin{aligned} \Phi_a &= \sum_{r,\lambda} a_\lambda^{(r)} v_a^{r\lambda}, \\ \Pi_a &= \sum_{r,\lambda} b_\lambda^{(r)} v_a^{r\lambda}, \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} v_i^{rl} &= u_i^{(r)} D_{il}^{(r)}, \quad (i,l) = 1,2,3, \\ v_i^{r4} &= 0, \qquad\qquad i = 1,2,3, \\ v_4^{r\lambda} &= \delta_{\lambda 4}\, u_4^{(r)}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Diese letzten Formeln folgen nämlich aus (5) und

$$\left.\begin{aligned} q_i &= \sum_m D_{im} a_m, \\ p_i &= \sum_m D_{im} b_m, \\ q_4 &= a_4, \quad p_4 = b_4. \end{aligned}\right\} \quad (i,m) = 1,2,3 \tag{17}$$

§ 2. Bestimmung der Eigenlösungen a_3, a_4. Mit der Bezeichnung

$$N^{(r)} = \frac{\nu^{(r)}}{2c^2}, \tag{18}$$

schreibt sich nach (12) der uns interessierende Anteil (11) der Hamiltonfunktion

$$\overline{H}_{02}^{(r)} = 2\pi c^2 \{b_3^2 + \frac{1}{\varepsilon} b_4^2 - 2N(a_4 b_3 - a_3 b_4)\}. \tag{19}$$

Die zugehörigen Bewegungsgleichungen lauten

$$\left.\begin{aligned} \dot{a}_3 &= 4\pi c^2 b_3 - 2\pi\nu a_4, && (1) \\ \dot{b}_3 &= -2\pi\nu b_4 && (2) \\ \dot{a}_4 &= \frac{4\pi c^2}{\varepsilon} b_4 + 2\pi\nu a_3, && (3) \\ \dot{b}_4 &= 2\pi\nu b_3. && (4) \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Ferner sind die Vertauschungsrelationen [vgl. (7)]

$$[a_\alpha, a_\beta] = [b_\alpha, b_\beta] = 0, \quad [b_\alpha, a_\beta] = \varkappa \delta_{\alpha\beta}, \quad (\alpha, \beta) = 3, 4, \tag{21}$$

$$\varkappa = \frac{h}{2\pi i} \tag{22}$$

zu berücksichtigen.

Wir wollen die Lösungen dieser Gleichungen als Matrizen angeben. Um die Matrixelemente zu numerieren, brauchen wir zwei vertauschbare Integrale der Bewegung; als solche wählen wir bis auf weiteres die Energie $E^{(r)} = \overline{H}_{02}^{(r)}$ und die Größe

$$2B = \frac{1}{\varepsilon}(b_3^2 + b_4^2), \tag{23}$$

welche nach (20, 2, 4) den erwähnten Forderungen genügt.

An Hand der Gleichungen (20, 2, 4), (21), (23) ist zunächst die Bestimmung von b_3, b_4 ganz einfach. Nach (23) sind die Matrizen b_3, b_4 in bezug auf B diagonal und haben also die Form:

$$b_\alpha(B, E; B', E') = b'_\alpha(B; E, E')\,\delta(B - B'), \quad (\alpha = 3, 4). \tag{24}$$

Mit Rücksicht auf die Definition

$$\dot{x} = -\frac{1}{\varkappa}[x, E] \tag{25}$$

liefern die Gleichungen (20, 2, 4) bei festem B

$$\left.\begin{aligned} i\,b'_3(E, E').(E' - E) &= \quad h\nu\, b'_4(E, E'), \\ i\,b'_4(E, E').(E' - E) &= -h\nu\, b'_3(E, E'), \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

sodann durch Elimination von $b'_4(E, E')$ bzw. $b'_3(E, E')$

$$\left.\begin{aligned} b'_3(E, E')(E' - E)^2 &= (h\nu)^2 b'_3(E, E'), \\ b'_4(E, E')(E' - E)^2 &= (h\nu)^2 b'_4(E, E'). \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Man sieht leicht ein, daß die Gleichungen (27) nur durch den Ansatz

$$\left.\begin{aligned} b'_\alpha(E, E') &= b''_\alpha(E, E')\,[\delta(E - E' + h\nu) + \delta(E - E' - h\nu)] \\ &(\alpha = 3, 4) \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

befriedigt werden können. Die Gleichungen (26) liefern dann Beziehungen zwischen den $b''_3(E, E')$ und den $b''_4(E, E')$:

$$\left.\begin{aligned} b''_4(E, E + h\nu) &= \quad i\,b''_3(E, E + h\nu), \\ b''_4(E, E - h\nu) &= -i\,b''_3(E, E - h\nu). \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Zur Bestimmung von $b''_3(E, E')$ haben wir erstens Gleichung (23), die nach (29)

$$\varepsilon B = |b''_3(B; E, E + h\nu)|^2 + |b''_3(B; E, E - h\nu)|^2 \tag{30, 1}$$

lautet, und zweitens die Vertauschungsrelation $[b_3, b_4] = 0$, welche

$$|b_3''(B; E, E + h\nu)|^2 = |b_3''(B; E, E - h\nu)|^2 \qquad (30, 2)$$

ergibt. Aus (30, 1, 2) folgt sofort

$$b_3''(B; E, E \pm h\nu) = \sqrt{\frac{\varepsilon B}{2}}, \qquad (31)$$

bis auf einen willkürlichen Phasenfaktor, den wir gleich Eins wählen dürfen. Faßt man (24), (28), (29) und (31) zusammen, so hat man

$$\left.\begin{aligned} b_3(B, E; B', E') &= \sqrt{\frac{\varepsilon B}{2}}\,[\delta(+) + \delta(-)]\,\delta(B - B'), \\ b_4(B, E; B', E') &= i\sqrt{\frac{\varepsilon B}{2}}\,[\delta(+) - \delta(-)]\,\delta(B - B'), \end{aligned}\right\} \qquad (32)$$

mit der Abkürzung

$$\delta(+) = \delta(E - E' + h\nu), \quad \delta(-) = \delta(E - E' - h\nu). \qquad (33)$$

Gehen wir jetzt zur Berechnung der a über. Die Vertauschungsrelationen mit E werden unmittelbar durch die Bewegungsgleichungen (20, 1, 3) geliefert:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{1}{\varkappa}[a_3, E] &= 4\pi c^2 b_3 - 2\pi\nu a_4, \\ -\frac{1}{\varkappa}[a_4, E] &= \frac{4\pi c^2}{\varepsilon} b_4 + 2\pi\nu a_3; \end{aligned}\right\} \qquad (34)$$

die Vertauschungsrelationen mit B berechnen sich aus (21), (23) zu

$$\left.\begin{aligned} [a_3, B] &= -\frac{\varkappa}{\varepsilon} b_3, \\ [a_4, B] &= -\frac{\varkappa}{\varepsilon} b_4. \end{aligned}\right\} \qquad (35)$$

Es wird sich für die folgende Rechnung als vorteilhaft erweisen, die Matrixelemente statt wie bisher mit B und E jetzt mit B und

$$F = E - 2\pi c^2 (1 + \varepsilon) B \qquad (36)$$

zu numerieren. In dieser neuen Numerierung bleiben die Ausdrücke (32) für b_3 und b_4 unverändert, wenn man nur unter $\delta(\pm)$ jetzt $\delta(F - F' \pm h\nu)$ versteht. Aus (34) und (35) folgen die Vertauschungsrelationen zwischen den a und F:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{1}{\varkappa}[a_3, F] &= -2\pi\nu\left(a_4 + \frac{1}{2N}\cdot\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} b_3\right), \\ -\frac{1}{\varkappa}[a_4, F] &= 2\pi\nu a_3 + \frac{2\pi c^2}{\varepsilon}(1-\varepsilon) b_4; \end{aligned}\right.$$

durch den Ansatz

$$a_4 = a'_4 - \frac{1}{2N}\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} b_3 \tag{37}$$

kann man sie, unter Beachtung von (20, 2), umschreiben in

$$\left.\begin{aligned} -\frac{1}{\varkappa}[a_3, F] &= -2\pi\nu a'_4, \\ -\frac{1}{\varkappa}[a'_4, F] &= 2\pi\nu a_3. \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

Diese Gleichungen (38) haben genau dieselbe Gestalt wie die soeben behandelten Gleichungen (20, 2, 4). Es folgt also aus ihnen, daß a_3 und a'_4 dieselbe Amplitude und um $\frac{\pi}{2}$ verschiedene Phasen haben; da wir die Phase von b_3 schon festgelegt haben, müssen wir für a_3, a'_4 die allgemeine Lösung von (38) ansetzen:

$$\left.\begin{aligned} a_3(B,F;B',F') &= a_0(B,F;B',F')[\delta(+)+\delta(-)] \\ &\quad + i d_0(B,F;B',F')[\delta(+)-\delta(-)], \\ a'_4(B,F;B',F') &= i a_0(B,F;B',F')[\delta(+)-\delta(-)] \\ &\quad - d_0(B,F;B',F')[\delta(+)+\delta(-)]. \end{aligned}\right\} \tag{39}$$

Das Einsetzen in (35) mit Rücksicht auf (37) ergibt

$$\left.\begin{aligned} [a_0, B] &= -\frac{\varkappa}{\sqrt{2\varepsilon}}\sqrt{B}\,, \quad (1) \\ [d_0, B] &= 0; \qquad\qquad (2) \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

in diesen Gleichungen sind a_0 und d_0 bei festem E und $E' = E \pm h\nu$ zu nehmen. Gleichung (40, 1) wird durch

$$a_0(B,F;B',F') = -\frac{\varkappa}{2\sqrt{\varepsilon}}\sqrt{B+B'}\,\delta'(B-B') \tag{41}$$

befriedigt. Additiv käme noch dazu eine beliebige Matrix

$$x(B,F;B',F')\,\delta(B-B'),$$

die aber willkürlich bleiben muß und somit gleich Null gesetzt werden darf.

Die Matrix d_0 ist nach (40,2) in bezug auf B diagonal. Die Elemente $d_0(B, F; B, F \pm h\nu)$ bestimmen sich aus der Energiegleichung (19), welche sich nach (23), (32), (37) und (39)

$$\frac{1}{2\pi c^2}E = 2B - 2N(a'_4 b_3 - a_3 b_4)$$

oder

$$\frac{E - 2\pi c^2 . 2B}{2\pi\nu} = 2\sqrt{\frac{B\varepsilon}{2}}\,[d_0(B,F;B,F+h\nu) + d_0(B,F;B,F-h\nu)] \tag{42}$$

schreibt, und aus den Vertauschungsrelationen (21), die zur Beziehung

$$d_0(B,F;\,B,F+h\nu)-d_0(B,F;\,B,F-h\nu)=\frac{1}{\sqrt{2B\varepsilon}}\,\frac{h}{4\pi} \tag{43}$$

führen.

Aus (42) und (43) schließt man leicht

$$d_0(B,F;\,B,F')=\frac{1}{2\sqrt{2B\varepsilon}}\,\frac{E+E'}{4\pi\nu}-\frac{1}{2N}\sqrt{\frac{B}{2\varepsilon}}. \tag{44}$$

Zusammenfassend hat man schließlich nach (32), (37), (39), (41) und (44)

$$\left.\begin{aligned}
a_3(B,F;\,B',F') &= \frac{hi}{4\pi}\cdot\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\sqrt{B+B'}\,\delta'(B-B')[\delta(+)+\delta(-)]\\
&+i\left[\frac{1}{2\sqrt{2B\varepsilon}}\cdot\frac{E+E'}{4\pi\nu}-\frac{1}{2N}\sqrt{\frac{B}{2\varepsilon}}\right]\delta(B-B')[\delta(+)-\delta(-)],\\
a_4(B,F;\,B',F') &= \frac{h}{4\pi}\cdot\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\sqrt{B+B'}\,\delta'(B-B')[\delta(-)-\delta(+)]\\
&-\left[\frac{1}{2\sqrt{2B\varepsilon}}\cdot\frac{E+E'}{4\pi\nu}-\frac{\varepsilon}{2N}\sqrt{\frac{B}{2\varepsilon}}\right]\delta(B-B')[\delta(+)+\delta(-)].
\end{aligned}\right\} \tag{45}$$

Nunmehr können wir zur ursprünglichen Numerierung der Matrixelemente mittels B und E zurückkehren. Mit Rücksicht auf (36) geschieht dies einfach dadurch, daß man in den Formeln (45) überall F durch E ersetzt. An dieser Numerierung wollen wir von jetzt an festhalten.

§ 3. Elektrische Wechselwirkungen. Wir wollen nun die Wechselwirkung zwischen der longitudinalen Hohlraumstrahlung und der Materie untersuchen. Nach dem Vorbild von Heisenberg und Pauli betrachten wir die Wechselwirkungsenergie als eine Störung und berechnen die beiden ersten Näherungen der Gesamtenergie des gestörten Systems. Da es uns auf das Verhalten des materiellen Anteils des Systems wenig ankommt, behandeln wir nur den Fall der Bose-Einsteinschen Statistik.

Für die Eigenfunktionen setzen wir [vgl. H. P. (81), (98)]:

$$\left.\begin{aligned}
\psi_\varrho &= \sum_s g_s\,\psi_\varrho^s, \qquad \psi_\varrho^* = \sum_s g_s^*\,\psi_\varrho^{s*};\\
g_s &= e^{-\frac{2\pi i}{h}\Theta_s}\,N_s^{1/2}, \qquad g_s^* = N_s^{1/2}\,e^{\frac{2\pi i}{h}\Theta_s}.
\end{aligned}\right\} \tag{46}$$

Die materielle Energie sei $\sum_s N_s W_s$, so daß nach (14) die gesamte ungestörte Energie

$$W_0=\sum_s N_s W_s+\sum_{r;\,\lambda=1,2}(M_{r,\lambda}+\tfrac{1}{2})\,h\nu^{(r)}+\sum_r E^{(r)} \tag{47}$$

beträgt.

Die Wechselwirkungsenergie ist [vgl. H. P. (79a)]

$$\left.\begin{aligned}\overline{H}_1 &= e\int dV\,\{\Phi_k\,\alpha^k_{\varrho\sigma}\,\Psi^*_\varrho\,\Psi_\sigma - \Phi_4\,\Psi^*_\varrho\,\Psi_\varrho\}\\ &= e\sum_{r,\lambda,s,t}\left[a^{(r)}_\lambda\,g^*_s\,g_t\,c^{r\lambda}_{st} - a^{(r)}_\lambda\,g^*_s\,g_t\,d^{r\lambda}_{st}\right],\end{aligned}\right\}\quad\text{mit}\qquad(48)$$

$$\left.\begin{aligned}c^{r\lambda}_{st} &= \int \psi^{s\,*}_\varrho\,\alpha^i_{\varrho\sigma}\,\psi^t_\sigma\,v^{r\lambda}_i\,d\,V,\\ d^{r\lambda}_{st} &= \int \psi^{s\,*}_\varrho\,\psi^t_\varrho\,v^{r\lambda}_4\,d\,V.\end{aligned}\right\}\qquad(49)$$

(vgl. H. P. (101); über zweimal auftretende Indizes ist zu summieren). Wir wollen, wie bei H. P. S. 51, die $c^{r\lambda}_{st}$-Glieder vernachlässigen, d. h. uns auf die elektrischen Wirkungen beschränken.

Dann reduziert sich (48) wegen (16) zu

$$\begin{aligned}\overline{H}_{1,e} &= -\,e\sum_{r,s,t} a^{(r)}_4\,g^*_s\,g_t\,d^{r4}_{st}\\ &= -\,e\Big[\sum_{st}{}'\,N_s^{1/2}\,(N_t+1)^{1/2}\,\delta_{N_s-1,\,N'_s}\,\delta_{N_t+1,\,N'_t}\cdot\sum_r a^{(r)}_4\,d^{r4}_{st}\\ &\qquad + \sum_s N_s\,\delta_{N_s,\,N'_s}\sum_r d^{r4}_{ss}\,a^{(r)}_4\Big].\end{aligned}\qquad(50)$$

In dieser Näherung spielt also nur die skalare Eigenlösung $a^{(r)}_4$ eine Rolle. Insbesondere finden keine Übergänge statt, die der Ein- oder Ausstrahlung von „normalen" Lichtquanten mit transversaler Schwingung entsprechen. Wir dürfen also als Ausgangszustand einen solchen mit $M_{r,\lambda} = 0$ annehmen. Dagegen lassen wir zunächst die N_s, $E^{(r)}$ und $B^{(r)}$ beliebig.

Da wegen (45) $\overline{H}_{1,e}$ keine in bezug auf alle $E^{(r)}$ diagonalen Glieder besitzt, verschwindet die erste Näherung der Störungsenergie. Zur Berechnung der zweiten Näherung W_2 haben wir darauf zu achten, daß unser Problem bezüglich $B^{(r)}$ entartet ist. Wir haben also zunächst die (nur nach den $B^{(r)}$ numerierte) Matrix

$$\sum_{W'_0}{}'\frac{|\,\overline{H}_{1,e}\,(W_0, W'_0)\,|^2\,(B, B')}{W_0 - W'_0}\qquad(51)$$

zu bilden und deren Eigenwerte zu bestimmen. Im Ausdruck (51) ist W_0 der ungestörte Ausgangszustand, W'_0 irgendein anderer ungestörter Energiewert; die Bezeichnung $|\,x\,(W_0, W'_0)\,|^2$ ist eine Abkürzung für

$$x\,(W_0, W'_0)\,x\,(W_0, W'_0)^+$$

(x^+ = Adjungierte von x), d. h.

$$x\,(W_0, W'_0)\,x\,(W'_0, W_0)$$

für hermitisches x.

Nach (50) nimmt die Matrix (51) die Form an

$$\sum{}' e^2 N_s (N_t + 1)\, d_{st}^{r\,4}\, d_{ts}^{r\,4} \left[\frac{|a_4^{(r)}(E^{(r)}, E^{(r)} - h\nu^{(r)})|^2 (B, B')}{W_t - W_s + h\nu^{(r)}} + \frac{|a_4^{(r)}(E^{(r)}, E^{(r)} + h\nu^{(r)})|^2 (B, B')}{W_t - W_s - h\nu^{(r)}} \right]$$
$$+ \sum_{s\,t,\,r} \frac{e^2 N_s N_t}{h\nu^{(r)}} d_{ss}^{r\,4}\, d_{tt}^{r\,4} [|a_4^{(r)}(E^{(r)}, E^{(r)} - h\nu^{(r)})|^2 (B, B')$$
$$- |a_4^{(r)}(E^{(r)}, E^{(r)} + h\nu^{(r)})|^2 (B, B')].$$

Wir betrachten (vgl. wiederum H. P., S. 52) $W_t - W_s$ als klein gegenüber $h\nu^{(r)}$ und zerlegen infolgedessen die Matrix (51) in

$$\sum_{s\,t,\,r} [e^2 N_s (N_t + 1)\, d_{st}^{r\,4}\, d_{ts}^{r\,4} + e^2 N_s N_t\, d_{ss}^{r\,4} d_{tt}^{r\,4}]$$
$$\cdot \frac{1}{h\nu^{(r)}} [|a_4^{(r)}(E^{(r)}, E^{(r)} - h\nu^{(r)})|^2 (B, B') - |a_4^{(r)}(E^{(r)}, E^{(r)} + h\nu^{(r)})|^2 (B, B')] \quad (52)$$

und

$$- \sum_{s\,t,\,r}{}' e^2 N_s (N_t + 1)\, d_{st}^{r\,4}\, d_{ts}^{r\,4} \frac{W_t - W_s}{(h\nu^{(r)})^2} [|a_4^{(r)}(E^{(r)}, E^{(r)} - h\nu^{(r)})|^2 (B, B')$$
$$+ |a_4^{(r)}(E^{(r)}, E^{(r)} + h\nu^{(r)})|^2 (B, B')]. \quad (52')$$

Wir beschäftigen uns zunächst mit (52). Es handelt sich darum, die letzte Klammer auszuwerten. Nach (45) haben wir

$$\left.\begin{aligned} \sqrt{\varepsilon}\, a_4(E, E \pm h\nu)(B, B') &= \mp \frac{h}{4\pi} \sqrt{B + B'}\, \delta'(B - B') \\ &\quad - \left[\frac{1}{2\sqrt{2B}} \frac{h}{4\pi} \left(\frac{2E}{h\nu} \pm 1 \right) - \frac{\varepsilon \sqrt{B}}{\sqrt{2} \cdot 2N} \right] \delta(B - B'), \\ \sqrt{\varepsilon}\, a_4(E \pm h\nu, E)(B, B') &= \pm \frac{h}{4\pi} \sqrt{B + B'}\, \delta'(B - B') \\ &\quad - \left[\frac{1}{2\sqrt{2B}} \frac{h}{4\pi} \left(\frac{2E}{h\nu} \pm 1 \right) - \frac{\varepsilon \sqrt{B}}{\sqrt{2} \cdot 2N} \right] \delta(B - B'), \end{aligned}\right\} \quad (53)$$

woraus folgt

$$\left.\begin{aligned} &- \varepsilon\, |a_4(E, E \pm h\nu)|^2 (B, B') \\ &= \left(\frac{h}{4\pi} \right)^2 \int \sqrt{B + B''}\, \sqrt{B'' + B'}\, \delta'(B - B'')\, \delta'(B'' - B')\, dB'' \\ &- \left[\frac{1}{2\sqrt{2B}} \frac{h}{4\pi} \left(\frac{2E}{h\nu} \pm 1 \right) - \frac{\varepsilon \sqrt{B}}{\sqrt{2} \cdot 2N} \right]^2 \delta(B - B') \\ &\pm \frac{h}{4\pi} \sqrt{B + B'} \left[\frac{1}{2\sqrt{2B}} \frac{h}{4\pi} \left(\frac{2E}{h\nu} \pm 1 \right) - \frac{\varepsilon \sqrt{B}}{\sqrt{2} \cdot 2N} \right] \delta'(B - B') \\ &\mp \frac{h}{4\pi} \sqrt{B + B'} \left[\frac{1}{2\sqrt{2B'}} \frac{h}{4\pi} \left(\frac{2E}{h\nu} \pm 1 \right) - \frac{\varepsilon \sqrt{B'}}{\sqrt{2} \cdot 2N} \right] \delta'(B - B'). \end{aligned}\right\} \quad (54)$$

Diese Formel ist in bezug auf B und B' symmetrisch geschrieben. Sie vereinfacht sich jedoch, wenn man auf diese symmetrische Schreibweise verzichtet und folgende Formeln benutzt:

$$\left.\begin{aligned}
&\int \sqrt{B+B''}\,\sqrt{B''+B'}\,\delta'(B-B'')\,\delta'(B''-B')\,dB'' \\
&\quad = 2B\,\delta''(B-B') + 2\,\delta'(B-B') - \frac{1}{8B}\,\delta(B-B'), \\
&\sqrt{B+B'}\left[\frac{1}{\sqrt{B'}} - \frac{1}{\sqrt{B}}\right]\delta'(B-B') = -\frac{1}{B\sqrt{2}}\,\delta(B-B'), \\
&\sqrt{B+B'}\left[\sqrt{B'} - \sqrt{B}\right]\delta'(B-B') = \frac{1}{\sqrt{2}}\,\delta(B-B').
\end{aligned}\right\} \tag{55}$$

Dann wird nämlich (54)

$$\left.\begin{aligned}
&-\varepsilon\,|a_4(E, E \pm h\nu)|^2(B, B') = \frac{h^2}{8\pi^2}\,B\,\delta''(B-B') \\
&+\frac{h^2}{8\pi^2}\,\delta'(B-B') + \left[-\frac{1}{2B}\left(\frac{h}{4\pi}\right)^2\left(\frac{E}{h\nu}\right)^2\right. \\
&\left.+\frac{h}{4\pi}\cdot\frac{\varepsilon}{2N}\left(\frac{E}{h\nu}\pm 1\right) - \frac{B\varepsilon^2}{8N^2}\right]\delta(B-B')
\end{aligned}\right\} \tag{56}$$

und infolgedessen

$$\begin{aligned}
&|a_4(E, E-h\nu)|^2(B, B') - |a_4(E, E+h\nu)|^2(B, B') \\
&\qquad = 2\cdot\frac{h}{4\pi}\cdot\frac{1}{2N}\,\delta(B-B') = \frac{h}{2\pi}\,\frac{c^2}{\nu}\,\delta(B-B');
\end{aligned} \tag{57}$$

die Matrix (52) ist somit von selber schon diagonal; wir haben also für den entsprechenden Anteil der Störungsenergie

$$W_2' = \sum_{st}\frac{e^2}{2}\,N_s(N_t+1)\,A_{st,ts} + \sum_{st}\frac{e^2}{2}\,N_s N_t\,A_{ss,tt}, \tag{58}$$

mit der Bezeichnung

$$A_{st,nm} = \frac{e^2}{\pi}\sum_r \frac{d_{st}^{r\,4}\,d_{nm}^{r\,4}}{\nu^{(r)\,2}}. \tag{59}$$

Wir zeigen noch, daß

$$A_{st,nm} = \int dV\,dV'\,\frac{(\psi_\varrho^{s*}\,\psi_\varrho^t)_{\mathfrak{r}}\,(\psi_\sigma^{n*}\,\psi_\sigma^m)_{\mathfrak{r}'}}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|} \tag{60}$$

ist. Damit ist äquivalent, wie der Vergleich von (59) und (60) unter Benutzung von (49) zeigt,

$$G(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}') \equiv \frac{e^2}{\pi}\sum_r \frac{u_4^r(\mathfrak{r})\,u_4^r(\mathfrak{r}')}{\nu^{(r)\,2}} = \frac{1}{|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}'|}. \tag{61}$$

Das beweist man aber leicht, indem man (vgl. H. P., S. 52) $\Delta_{\mathfrak{r}} G(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}')$ bildet:

$$\left.\begin{aligned} \Delta_{\mathfrak{r}} G(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}') &= \frac{c^2}{\pi} \sum_{\nu} \frac{\Delta u_4^{\nu}(\mathfrak{r}) \cdot u_4^{\nu}(\mathfrak{r}')}{\nu^{(\nu)2}} \\ &= -\frac{c^2}{\pi}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \sum_{\nu} \frac{|\mathfrak{k}^{(\nu)}|^2 u_4^{\nu}(\mathfrak{r}) u_4^{\nu}(\mathfrak{r}')}{\nu^{(\nu)2}} \\ &= -\frac{c^2}{\pi}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \left(\frac{2L}{c}\right)^2 \sum_{\nu} u_4^{\nu}(\mathfrak{r}) u_4^{\nu}(\mathfrak{r}') \\ &= -4\pi\delta(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}'), \end{aligned}\right\} \tag{62}$$

nach (6). Die Lösung von (62) bei hinreichend großem Hohlraum ist tatsächlich (61).

Der Anteil W_2' stellt also die gewöhnliche elektrische Wechselwirkungsenergie dar (vgl. H. P. S. 53).

Gehen wir jetzt zum Anteil (52') über. Wir haben nach (56)

$$\begin{aligned} &|a_4(E, E + h\nu)|^2 (B, B') + |a_4(E, E - h\nu)|^2 (B, B') \\ &= -\frac{1}{\varepsilon}\frac{h^2}{4\pi^2}\left(B\delta''(B - B') + \delta'(B - B')\right) \\ &+ \left[\frac{1}{B\varepsilon}\left(\frac{h}{4\pi}\right)^2\left(\frac{E}{h\nu}\right)^2 - \frac{h}{2\pi}\cdot\frac{1}{2N}\frac{E}{h\nu} + \frac{B\varepsilon}{4N^2}\right]\delta(B - B'); \end{aligned}$$

da aber $B\delta''(B - B') + \delta'(B - B')$ auf $\delta(B - B')$ orthogonal ist, bekommen wir sofort die Eigenwerte

$$\frac{1}{B\varepsilon}\left[\frac{h}{4\pi}\cdot\frac{E}{h\nu} - \frac{B\varepsilon}{2N}\right]^2. \tag{63}$$

Daraus schließt man zunächst*: Wenn im ungestörten Ausgangszustand keine longitudinale Strahlung angeregt ist (alle $E^{(\nu)} = 0$), dann ist, im Limes $\varepsilon = 0$, $W_2 = W_2'$, d. h. die Theorie liefert die richtige elektrische Wechselwirkungsenergie.

Anders aber wenn nicht alle $E^{(\nu)}$ Null sind. Dann liefert (52') zu W_2' ein Zusatzglied von der Ordnung $1/\varepsilon$, das offenbar durch die $c_{st}^{\nu\lambda}$-Glieder nicht kompensiert werden kann. Dieser Umstand ist für die jetzt zu

* Über B wird in der folgenden Diskussion nur vorausgesetzt, daß es einen endlichen (oder unendlich kleinen) Wert hat. Das bedeutet, im Grenzfall $\varepsilon = 0$, das Verschwinden der elektrischen Feldstärke b_3. [Der longitudinale Anteil der magnetischen Feldstärke ist übrigens exakt Null, wie man leicht auf Grund von (15), (16), (4) ausrechnet.] Bei jedem Übergang bleibt, wie leicht aus den Formeln des § 4 ersichtlich, der Wert von B unverändert. Es kommt also nur auf das Endlichbleiben, nicht auf den numerischen Wert von B an.

erörternde Frage von entscheidender Bedeutung*. Wir setzen in diesem Falle

$$W_2 = W_2' + \frac{w}{\varepsilon}. \tag{64}$$

§ 4. Übergangswahrscheinlichkeiten. Das soeben erhaltene Resultat führt zu folgender Frage: Angenommen, wir hätten zur Zeit $t = 0$ ein sich „normal" verhaltendes System (d. h. eines, bei dem alle $E^{(r)} = 0$ sind), so bleibt die Möglichkeit offen, daß im Laufe der Zeit die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie auch longitudinale Strahlung anregt, wodurch das „normale" Verhalten des Systems nicht erhalten bliebe. Um die Richtigkeit der Theorie restlos nachzuweisen, ist es also erforderlich, zu zeigen, daß die Wahrscheinlichkeit dieser Übergänge zu von Null verschiedenen $E^{(r)}$-Werten im Limes $\varepsilon = 0$ gegen Null strebt.

Sei der Ausgangszustand durch die Eigenfunktion ψ_0 und den Energiewert W_0, der Endzustand durch φ und W charakterisiert. Der Anfangszustand sei ungestört, der Endzustand hingegen gehe aus dem ungestörten Zustand ψ_0' durch die zur Zeit $t = 0$ einsetzende Störung $H_{1,\varepsilon}$ hervor.

Die Wahrscheinlichkeitsamplitude des Überganges $\psi_0 \to \varphi$ nach der Zeit t ist dann in erster Näherung proportional**

$$w_1 = (H_{1,\varepsilon}\,\psi_0', \psi_0)\,\frac{e^{\frac{2\pi i}{h}(W-W_0)t} - 1}{W - W_0}, \tag{65}$$

wenn aber das Matrixelement $(H_{1,\varepsilon}\,\psi_0', \psi_0) = 0$ ist, dann gibt die zweite Näherung den Ausschlag:

$$w_2 = \Sigma'''(H_{1,\varepsilon}\,\psi_0'', \psi_0)\,\frac{(H_{1,\varepsilon}\,\psi_0', \psi_0'')}{W_0 - W'''}\left[\frac{e^{\frac{2\pi i}{h}(W-W''')t} - 1}{W - W'''} - \frac{e^{\frac{2\pi i}{h}(W-W_0)t} - 1}{W - W_0}\right]. \tag{66}$$

Für die Übergänge, bei denen ein Lichtquant longitudinaler Strahlung angeregt wird, ist w_1 maßgebend; der Anfangszustand ist der „normale", bei dem alle $E^{(r)} = 0$ sind; im Endzustand ist ein $E^{(r)} = \pm h\nu^{(r)}$. Dann ist nach (50) und (45) der Zähler von (65) von der Ordnung $\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}$, während der Nenner nach (64) von der Ordnung $1/\varepsilon$ wird. Folglich strebt die Wahrscheinlichkeit w_1^2 im Limes $\varepsilon = 0$ wie ε gegen Null.

---

* Darauf wurde ich freundlicherweise von Herrn Dr. Oppenheimer aufmerksam gemacht.

** (ψ, χ) bedeutet das skalare Produkt der Hilbert-Vektoren ψ, χ.

Auf dieselbe Weise sieht man aus (66), daß die Wahrscheinlichkeit w_2^3 der Übergänge, an denen sich zwei longitudinale Lichtquanten beteiligen, wie

$$\left(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \cdot \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{\varepsilon}\right) = \varepsilon^2$$

gegen Null geht. Ganz analoge Resultate ergeben sich aus den weiteren Näherungen für Übergänge mit mehreren longitudinalen Lichtquanten.

Dagegen gibt (66) eine endliche Wahrscheinlichkeit für die Übergänge, bei denen kein longitudinales Lichtquant emittiert oder absorbiert wird, d. h. bei denen auch im Endzustand alle $E^{(r)} = 0$ sind. Denn dann wird das letzte Glied $\frac{e^{\frac{2\pi i}{h}(W-W_0)t} - 1}{W - W_0}$ der Klammer nicht mehr von der Ordnung ε, sondern bleibt endlich.

Herrn Prof. Pauli bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für das Interesse, das er ihrem Fortschritt entgegengebracht hat, sehr zu Dank verpflichtet.

Zürich, Inst. f. theor. Physik d. Eidgen. techn. Hochschule, Juli 1929.

Nachtrag bei der Korrektur. Im vorangehenden wurde der „normale" Zustand durch die Bedingungen

$$\lim_{\varepsilon = 0} B^{(r)} \text{ endlich} \tag{67}$$

und

$$E^{(r)} = 0 \tag{68}$$

charakterisiert. Wir wollen nun eine äquivalente Definition dieses Zustandes angeben, die aber unabhängig ist von jedem Näherungsverfahren. Es wird sich herausstellen, daß wir auf diese Weise zum neuen, ε-freien Ansatz von Heisenberg und Pauli gelangen (wie ja auch zu erwarten war).

Zur Abkürzung setzen wir

$$\left.\begin{aligned} K_r &= -e \sum_{st} g_s^* g_t d_{st}^{r4}, \\ K_r' &= -e \sum_{st} g_s^* g_t c_{st}^{r3}. \end{aligned}\right\} \tag{69}$$

Die strenge Hamiltonsche Funktion lautet

$$H = H^{(m)} + \sum_r \left(H_{01}^{(r)} + \sum_{\lambda=1,2} \sum_{s,t} a_\lambda^{(r)} g_s^* g_t c_{st}^{r\lambda}\right) + \sum_r \left(H_{02}^{(r)} + a_3^{(r)} K_r' + a_4^{(r)} K_r\right). \tag{70}$$

Unter Benutzung der strengen Hamiltonschen Bewegungsgleichungen und der Formeln (49), (16), (4) und (12) beweist man durch eine leichte Rechnung die Beziehung

$$\dot{K}_r = -2\pi\nu_r K_r'. \tag{71}$$

Mit Hilfe dieser Relation lassen sich die Bewegungsgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \dot{b}_3 &= -2\pi\nu b_4 - K', \\ \dot{b}_4 &= 2\pi\nu b_3 - K \end{aligned}\right\}$$

durch den Ansatz

$$b_3' = b_3 - \frac{K}{2\pi\nu} \tag{72}$$

auf die Gestalt

$$\left.\begin{aligned} \dot{b}_3' &= -2\pi\nu b_4, \\ \dot{b}_4' &= 2\pi\nu b_3' \end{aligned}\right\}$$

bringen. Somit gewinnen wir die Verallgemeinerung unseres Integrals $B^{(r)}$:

$$2B'^{(r)} = 1/\varepsilon\,(b_3'^2 + b_4^2). \tag{73}$$

Statt (67) ist jetzt zu fordern

$$\lim_{\varepsilon=0} B'^{(r)} \text{ endlich.} \tag{74}$$

Das hat zur Folge

$$\lim_{\varepsilon=0} b_3' = 0, \text{ d. h. } \lim_{\varepsilon=0}\left(b_3 - \frac{K}{2\pi\nu}\right) = 0 \tag{75}$$

und

$$\lim_{\varepsilon=0} b_4 = 0. \tag{76}$$

Eine entsprechende Verallgemeinerung von $E^{(r)}$ gibt es natürlich nicht. Einen Ersatz für die Bedingung (68) finden wir doch folgendermaßen. Setzen wir

$$E''^{(r)} = \frac{2\pi c^2}{\varepsilon} b_4^2 - 2\pi\nu\,(a_4 b_3 - a_3 b_4) + a_4 K, \tag{77}$$

so bekommen wir

$$\dot{E}''^{(r)} = -4\pi c^2 b_3 b_4,$$

d. h. nach (76)

$$\lim_{\varepsilon=0} \dot{E}''^{(r)} = 0. \tag{78}$$

Also haben wir jetzt statt (68)

$$\lim_{\varepsilon = 0} E'^{(r)} = 0 \tag{79}$$

zu fordern.

Zusammenfassend können wir das Ergebnis wie folgt aussprechen: Das Schrödingerfunktional

$$\varphi\,(N_s;\ M_{r,1},\ M_{r,2};\ B'^{(r)}) = \lim_{\varepsilon = 0} \varphi\,(N_s;\ M_{r,1},\ M_{r,2};\ B'^{(r)};\ E^{(r)} = 0),$$

das einen „normalen" Zustand darstellt, ist eine Lösung der Schrödingergleichung mit

$$H = H^{(m)} + \sum_r \Big(H_{0\,1}^{(r)} + \sum_{\lambda = 1,2} \sum_{s,t} a_\lambda^{(r)}\, g_s^*\, g_t\, c_{st}^{r\lambda}\Big) + \sum_r \Big(2\,\pi\, c^2\, b_3^{(r)2} + a_3^{(r)}\, K_r'\Big) \tag{80}$$

und der Nebenbedingung (75):

$$2\,\pi\, \nu_r\, b_3^{(r)} = K_r. \tag{81}$$

Nun ist aber der Ausdruck (80) gerade derjenige, den Heisenberg und Pauli ihrer neuen Fassung der Quantenelektrodynamik zugrundelegen. Und die Nebenbedingung (81) ist, wie man leicht nachrechnet, äquivalent mit der ihrigen ($C = 0$).

Schema einer Feldtheorie.

Von **Karl Novobatzky** in Budapest.

(Eingegangen am 13. September 1929.)

Es wird durch eine Klasse linearer Übertragungen eine Geometrie bestimmt, die umfassender als die Riemannsche, die Einführung elektromagnetischer Größen ermöglicht, die Einsteinschen Gravitationsgleichungen aber ungeändert wiedergibt und den Begriff des Energie-Impulstensors beizubehalten gestattet.

Die klassischen Gravitationsgleichungen und manche Begriffsbildungen der allgemeinen Relativitätstheorie werden durch Versuche, auch die elektromagnetischen Gleichungen auf geometrischer Grundlage abzuleiten, in Mitleidenschaft gezogen. Es ist deshalb von Interesse, die Frage zu stellen, welche Bewegungsfreiheit die linearen Übertragungen zur Gewinnung von Feldgleichungen gewähren, wenn die bisherigen Ergebnisse der Relativitätstheorie unangetastet bleiben sollen. Es wird dadurch sozusagen das Gebiet der konservativen Feldtheorien abgegrenzt.

Nimmt man den Standpunkt ein, daß die Gravitations- und Feldgleichungen aus dem Hamiltonschen Prinzip zu gewinnen sind, so ist die Variation des Ausdrucks

$$\int \mathfrak{W}\, dx \tag{1}$$

gleich Null zu setzen. $\mathfrak{W}$ bezeichnet eine skalare Dichte. Die Funktionen, die variiert werden, sind die bestimmenden Größen der zugrunde gelegten Differentialgeometrie. Es seien dies die Komponenten des Fundamentaltensors $g_{\lambda\mu}$ und des Tensors $T_{\lambda\mu}{}^{\nu}$, der nach den Gleichungen

$$\Gamma_{\lambda\mu}^{\nu} = \left\{{\lambda\mu \atop \nu}\right\} + T_{\lambda\mu}{}^{\nu}$$

die Übertragungsgrößen bestimmt. $\mathfrak{W}$ ist dann eine Funktion der $g_{\lambda\mu}$, $T_{\lambda\mu}{}^{\nu}$, $K_{\omega\mu\lambda}{}^{\nu}$ (Riemannscher Krümmungstensor) und deren kovarianten Ableitungen*.

Die Übertragung sei überschiebungsinvariant. Es bezeichne ∇_{μ} den allgemeinen, $\overset{\circ}{\nabla}_{\mu}$ den Riemannschen kovarianten Differentialquotienten.

Variation der $g_{\lambda\mu}$ in (1) ergibt die Gravitationsgleichungen

$$\mathfrak{G}^{\lambda\mu} = 0, \tag{2}$$

Variation des elektromagnetischen Potentials φ_{λ}, das durch die $T_{\lambda\mu}{}^{\nu}$ bestimmt wird, die Feldgleichungen

$$\mathfrak{F}^{\lambda} = 0.$$

* R. Weitzenböck, Invariantentheorie, S. 358, Noordhoff 1923.

Für die symmetrische Tensordichte $\mathfrak{G}^{\lambda\mu}$ gelten, wenn die Feldgleichungen erfüllt sind, die vier Identitäten

$$\frac{\partial \mathfrak{G}_{\alpha}^{\lambda}}{\partial x^{\lambda}} - \frac{1}{2}\frac{\partial g_{\lambda\mu}}{\partial x^{\alpha}}\mathfrak{G}^{\lambda\mu} = 0,$$

d. h. die vier Divergenzgleichungen

$$\overset{\circ}{\nabla}_{\lambda}\mathfrak{G}_{\alpha}^{\lambda} = 0. \tag{3}$$

Nimmt man $\mathfrak{W}$ in der Form an

$$\mathfrak{W} = (K + E)\sqrt{g}, \tag{4}$$

wo K die invariante Riemannsche Krümmung bedeutet, so kann (3) geschrieben werden:

$$\overset{\circ}{\nabla}_{\mu}(K_{\lambda}^{\mu} - \tfrac{1}{2}A_{\lambda}^{\mu}K)\sqrt{g} + \overset{\circ}{\nabla}_{\mu}(E_{\lambda}^{\mu}\sqrt{g}) = 0. \tag{5}$$

A_{λ}^{μ} ist der Einheitstensor. Da der erste Term identisch Null ist, verschwindet auch der zweite.

Hat nun die gewählte Übertragung die Eigenschaft, daß für sie die allgemeine Divergenz einer symmetrischen Tensordichte $E_{\lambda}^{\mu}\sqrt{g}$ mit der Riemannschen Divergenz übereinstimmt, so ist $E_{\lambda}^{\mu}\sqrt{g}$ als Energie-Impulsdichte anzusprechen, für die das Erhaltungsgesetz gilt:

$$\nabla_{\mu}(\sqrt{g}\,E_{\lambda}^{\mu}) = \overset{\circ}{\nabla}_{\mu}(\sqrt{g}\,E_{\lambda}^{\mu}) = 0. \tag{6}$$

Falls die Übertragung nicht metrisch ist, d. h.

$$Q_{\alpha}^{\lambda\nu} \equiv \nabla_{\mu}g^{\lambda\nu} \neq 0,$$

so folgt aus (6) natürlich keineswegs

$$\nabla_{\mu}(\sqrt{g}\,E^{\lambda\mu}) = \overset{\circ}{\nabla}_{\mu}(\sqrt{g}\,E^{\lambda\mu}). \tag{7}$$

Es liegt gewiß keine Willkür darin, daß das Erhaltungsgesetz in der Form der Gleichung (6) in gemischten Komponenten geschrieben wird und nicht etwa, indem man die linke Seite von (7) gleich Null setzt. Letzterer Ausdruck hat keine unmittelbare physikalische Bedeutung, während die linke Seite von (6) die Dichte der ponderomotorischen Kraft ergibt, die ja der physikalische Typ eines kovarianten Vektors ist. Der Nullwert dieser Kraft verbürgt erst die Geschlossenheit der Theorie, die einer zusätzlichen kompensierenden Kraft nicht bedarf.

Die nächste Aufgabe besteht darin, die allgemeinste Übertragung der genannten Art zu finden. Es ist

$$\begin{aligned}
\nabla_{\mu}(\sqrt{g}\,E_{\lambda}^{\mu}) &= E_{\lambda}^{\mu}\nabla_{\mu}\sqrt{g} + \sqrt{g}\left(\frac{\partial E_{\lambda}^{\mu}}{\partial x^{\mu}} - \Gamma_{\lambda\mu}^{\nu}E_{\nu}^{\mu} + \Gamma_{\nu\mu}^{\mu}E_{\lambda}^{\nu}\right),\\
&= E_{\lambda}^{\mu}\left(\frac{\partial\sqrt{g}}{\partial x^{\mu}} - \overset{\circ}{\Gamma}_{\nu\mu}^{\nu}\sqrt{g}\right) + \sqrt{g}\left(\frac{\partial E_{\lambda}^{\mu}}{\partial x^{\mu}} - \overset{\circ}{\Gamma}_{\lambda\mu}^{\nu}E_{\nu}^{\mu} + \overset{\circ}{\Gamma}_{\mu\nu}^{\nu}E_{\lambda}^{\mu}\right),\\
&\quad + \sqrt{g}\left(-T_{\nu\mu}^{\nu}E_{\lambda}^{\mu} - T_{\lambda\mu}^{\nu}E_{\nu}^{\mu} + T_{\mu\nu}^{\mu}E_{\lambda}^{\nu}\right),\\
&= \overset{\circ}{\nabla}_{\mu}(\sqrt{g}\,E_{\lambda}^{\mu}) + \sqrt{g}\left[(T_{\mu\alpha}^{\alpha} - T_{\alpha\mu}^{\alpha})A_{\lambda}^{\nu} - T_{\lambda\mu}^{\nu}\right]E_{\nu}^{\mu}.
\end{aligned}$$

Damit der zweite Term verschwinde, muß der eckige Klammerausdruck in $\mu\nu$ antisymmetrisch sein:

$$(T_{\mu\alpha}{}^{\alpha} - T_{\alpha\mu}{}^{\alpha})\, A_{\lambda}^{\nu} - T_{\lambda\mu}{}^{\nu} = P_{\lambda\mu}{}^{\nu},$$

wo $P_{\lambda\mu}{}^{\nu}$ einen Tensor bedeutet, der im zweiten und dritten Index alternierend ist.

Aus dieser Gleichung ist $T_{\lambda\mu}{}^{\nu}$ zu berechnen. Die Differenz in der Klammer ist ein Vektor, den wir vorübergehend mit p_μ bezeichnen:

$$T_{\mu\alpha}{}^{\alpha} - T_{\alpha\mu}{}^{\alpha} = p_\mu.$$

Es ist dann

$$T_{\lambda\mu}{}^{\nu} = -P_{\lambda\mu}{}^{\nu} + p_\mu A_{\lambda}^{\nu}.$$

Daraus sind die zwei speziellen T-Komponenten erhältlich:

$$T_{\mu\alpha}{}^{\alpha} = -P_{\mu\alpha}{}^{\alpha} + p_\alpha A_{\mu}^{\alpha} = p_\mu,$$
$$T_{\alpha\mu}{}^{\alpha} = -P_{\alpha\mu}{}^{\alpha} + p_\mu A_{\alpha}^{\alpha} = n p_\mu - P_{\alpha\mu}{}^{\alpha} = 0.$$

Damit ist die Übertragung bestimmt:

$$T_{\lambda\mu}{}^{\nu} = \frac{1}{n} P_{\alpha\mu}{}^{\alpha} A_{\lambda}^{\nu} - P_{\lambda\mu}{}^{\nu}. \tag{8}$$

Aus $T_{\alpha\mu}{}^{\alpha} = 0$ folgt, daß die Übertragung inhaltstreu ist. $\sqrt{g}$ ist der n-Vektor, der als konstant zu betrachten ist:

$$\nabla_\mu \sqrt{g} = 0. \tag{9}$$

Der Differentialquotient einer Tensordichte wird daher — so wie in der Riemannschen Geometrie — erhalten, indem man den Differentialquotienten des entsprechenden Tensors mit $\sqrt{g}$ multipliziert.

Die geometrische Bedeutung der Übertragung besteht darin, daß die Linien, die durch Parallelverschiebung irgend eines kovarianten Vektors in seiner eigenen Richtung entstehen, mit den metrischen (kürzesten) geodätischen Linien zusammenfallen. Die Gleichung der ersteren Linien lautet:

$$\frac{dx^u}{dt} \nabla_\mu \frac{dx_\lambda}{dt} = N \frac{dx_\lambda}{dt}. \tag{10}$$

N ist eine Ortsfunktion. Nach Multiplikation mit $g^{\lambda\nu}$ folgt:

$$\frac{dx^u}{dt} g^{\lambda\nu} \nabla_\mu \frac{dx_\lambda}{dt} = N \frac{dx^\nu}{dt}.$$

Hier kann eingesetzt werden:

$$g^{\lambda\nu} \nabla_\mu \frac{dx_\lambda}{dt} = \nabla_\mu \left(g^{\lambda\nu} \frac{dx_\lambda}{dt} \right) - \frac{dx_\lambda}{dt} \nabla_\mu g^{\lambda\nu} = \nabla_\mu \frac{dx^\nu}{dt} - \frac{dx_\lambda}{dt} Q_\mu{}^{\lambda\nu}.$$

Dann erhält man

$$\frac{dx^u}{dt} \nabla_u \frac{dx^\nu}{dt} - \frac{dx^u}{dt} \frac{dx^\lambda}{dt} Q_{u\lambda}{}^{\nu} = N \frac{dx^\nu}{dt},$$

oder ausführlich geschrieben

$$\frac{d^2x^\nu}{dt^2} + \overset{\circ}{\Gamma}{}^\nu_{\lambda\mu}\frac{dx^\lambda}{dt}\frac{dx^\mu}{dt} + (T_{\lambda\mu}{}^\nu - Q_{\mu\lambda}{}^\nu)\frac{dx^\lambda}{dt}\frac{dx^\mu}{dt} = N\frac{dx^\nu}{dt}. \quad (11)$$

Besteht nun für den symmetrischen Teil des Klammerausdruckes in $\lambda\mu$ die Gleichung

$$T_{(\lambda\mu)}{}^\nu - Q_{(\mu\lambda)}{}^\nu = p_\lambda A^\nu_\mu + p_\mu A^\nu_\lambda \quad (12)$$

(p ein beliebiger Vektor), so kann noch durch geeignete Transformation des Parameters t der Koeffizient von $\frac{dx^\nu}{dt}$ zu Null gemacht werden, und es resultiert die bekannte Form der metrisch geodätischen Linie.

Da allgemein gilt:

$$Q_{\mu\lambda}{}^\nu = T_{\lambda\mu}{}^\nu + T^\nu{}_{\mu\lambda}, \quad (13)$$

überzeugt man sich durch Einsetzen von (8) und (13) in (12), daß diese Gleichung wirklich erfüllt ist.

Der idealisierte Fall des reinen Gravitationsfeldes entsteht durch die Annahme, daß innerhalb der Materie der Energie-Impulstensor kontinuierliche Durchschnittswerte annimmt, außerhalb aber Null ist. Die Ungeordnetheit der elektromagnetischen Atomfelder hat zur Folge, daß im materielosen Raum kein Feld zustande kommt. Dort ist $T_{\lambda\mu}{}^\nu = 0$, es gelten die Gesetze der Riemannschen Übertragung. Es gilt also z. B. auch die geodätische Bewegung inkohärenter Materie.

Unsere Ergebnisse sind kurz zusammengefaßt folgende:

1. Die Gravitationsgleichungen bestehen in ihrer bisherigen Form in voller Schärfe; 2. der Begriff des Energie-Impulstensors bleibt aufrechterhalten.

Zur Ableitung der Feldgleichungen hat man durch entsprechendes Spezialisieren des in $\mu\nu$ alternierenden Tensors $P_{\lambda\mu}{}^\nu$ einen weiten Spielraum zur Verfügung.

Eine naheliegende Einschränkung dieses Tensors ergibt sich z. B. aus der Forderung, daß die Übertragung metrisch sei. Allerdings muß bemerkt werden, daß dies ausschließlich Einfachheitsforderung ist und durch physikalische Gründe kaum gerechtfertigt werden kann.

Nach (8) und (13), wo jetzt $Q_{\mu\lambda}{}^\nu = 0$ zu setzen ist, besteht dann für P die Gleichung:

$$2\frac{P_{\alpha\mu}{}^\alpha}{n}A^\nu_\lambda - P_{\lambda\mu}{}^\nu - P^\nu{}_{\mu\lambda} = 0,$$

oder nach Herunterziehen von ν:

$$P_{\lambda\mu\nu} + P_{\nu\mu\lambda} = 2\frac{P_{\alpha\mu}{}^\alpha}{n}g_{\lambda\mu}. \quad (14)$$

Für $\lambda = \mu = \nu$ ist die linke Seite Null, und es folgt, daß

$$P_{\alpha\mu}{}^{\alpha} = 0$$

sein muß. (14) zeigt jetzt, daß P auch im ersten und dritten Index alternierend ist. Die Antisymmetrie im ersten und zweiten Index ist dann eine logische Folge:

$$P_{\lambda\mu\nu} = -P_{\lambda\nu\mu} = +P_{\mu\nu\lambda} = -P_{\mu\lambda\nu}$$

$P_{\lambda\mu}{}^{\nu}$ und auch $T_{\lambda\mu}{}^{\nu}$ ist ein 3-Vektor. In diesem Falle wird auch die kontravariant geodätische Linie mit der metrisch geodätischen identisch.

Definiert man

$$S_{\lambda\mu}{}^{\nu} = \tfrac{1}{2}(\Gamma_{\lambda\mu}^{\nu} - \Gamma_{\mu\lambda}^{\nu}),$$

so ist ersichtlich, daß

$$S_{\lambda\mu}{}^{\nu} = T_{\lambda\mu}{}^{\nu}$$

ist. Es sei deshalb weiterhin S statt T geschrieben.

Bevor an die Bildung der Invarianten E in (4) geschritten werden kann, muß festgesetzt werden, wie die Komponenten φ_λ des elektromagnetischen Potentialvektors mit den S zusammenhängen. Im Raume $n = 4$, der allein interessiert, entspricht dem 3-Vektor S als duale Größe ein Vektor φ. Der 4-Vektor, bezüglich dessen die Dualität gelten soll, hat ganz allgemein die Form $J\sqrt{g}$. J ist eine beliebige Invariante der S. Der Deutlichkeit halber werde $\sqrt{g}$ mit $U_{\alpha\beta\gamma\delta}$ bezeichnet. Der Zusammenhang lautet dann:

$$\varphi_i = J\,U_{i\alpha\beta\gamma}\,S^{\alpha\beta\gamma} = J\,U_i^{\alpha\beta\gamma}\,S_{\alpha\beta\gamma}. \tag{15}$$

Es handelt sich jetzt darum, eine $E(S)$ zu bilden. Bekanntlich ist die Invariante, die für den leeren Raum die Maxwellschen Gleichungen und die richtige Form der elektromagnetischen Energie liefert:

$$\frac{1}{2} f_{\alpha\beta} f^{\alpha\beta}, \quad \left(f_{\alpha\beta} = \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial x^\beta} - \frac{\partial \varphi_\beta}{\partial x^\alpha}\right). \tag{16}$$

Um aber Eulersche Gleichungen der S zu erhalten, müssen die mit dem Lagrangeschen Multiplikator $2s^i$ versehenen Gleichungen (15) zu (16) hinzugefügt werden. Es folgt dann:

$$E\sqrt{g} = [\tfrac{1}{2} f_{\alpha\beta} f^{\alpha\beta} + 2\,s^i(\varphi_i - J\,U_{i\alpha\beta\gamma} S^{\alpha\beta\gamma})]\sqrt{g}. \tag{17}$$

Die Feldgleichungen werden erhalten durch Variation der φ_i, $S_{\lambda\mu\nu}$ und s^i. Variation der φ_i liefert

$$\frac{\partial \sqrt{g} f^{i\mu}}{\partial x^\mu} = s^i \sqrt{g}. \tag{18}$$

Variation der $S_{\lambda\mu\nu}$:

$$s_i J \varepsilon^{i\lambda\mu\nu} + \frac{\partial \lg J}{\partial S_{\lambda\mu\nu}} s^i \varphi_i \sqrt{g} - \frac{\partial}{\partial x^\pi}\left(\frac{\partial \lg J}{\partial S_{\lambda\mu\nu,\pi}} s^i \varphi_i \sqrt{g}\right) + \cdots = 0. \tag{19}$$

$\varepsilon^{i\lambda\mu\nu}$ ist ± 1, je nachdem die Permutation $i\,\lambda\,\mu\,\nu$ gerade oder ungerade ist. Es kann zu (17) eine skalare Dichte der S additiv hinzutreten, die dann in (19) noch ein Glied involviert. In diesem Falle ist $J = 0$ keine Lösung von (19), und die φ_i können nicht Null werden, ohne daß die S ebenfalls verschwinden würden. Das aber muß gefordert werden.

Schließlich sei bemerkt, daß die Einführung der φ_i in (8) auch durch die Relation

$$P_{i\,u\,v} = \varphi_u g_{i\,v} - \varphi_v g_{i\,u}$$

erfolgen könnte. Der Übertragungstensor ist dann dargestellt durch die Gleichung

$$T_{i\,u}{}^{v} = -\frac{1}{n}\varphi_u A_i^v + \varphi^v g_{i\,u}. \tag{20}$$

(20) zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit einer Einsteinschen Übertragung*.

Budapest, am 10. September 1929.

---

* „Zur affinen Feldtheorie", 1923.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Einsteinstiftung.)

Über die Rotationsstruktur der blaugrünen Lithiumbanden.

Von **K. Wurm** in Potsdam.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Oktober 1929.)

Aus dem grünblauen Bandensystem des Li_2 wird für zwei Banden die Analyse der Feinstruktur durchgeführt und im Anschluß daran werden die Molekülkonstanten bestimmt. Desgleichen wird das Auftreten des bekannten Intensitätswechsels innerhalb der einzelnen Zweige festgestellt.

Das Lithiummolekül besitzt ebenso wie das Natriummolekül im Sichtbaren zwei getrennte Absorptionsbandensysteme, eines im Blaugrünen und ein anderes im Roten. Die Analyse der Oszillationsstruktur des blaugrünen Systems ist vom Verfasser vor einiger Zeit durchgeführt und in einer kurzen Notiz* in den Naturwissenschaften mitgeteilt worden. Aus dem mitgeteilten Kantenschema ergab sich die auf die Kanten bezogene Kernschwingungsformel

$$\nu = 20398{,}4 + (267{,}5\,n' - 3{,}2\,n'^2) - (347{,}5\,n'' - 2{,}2\,n''^2),$$

aus der sich durch Extrapolation die Dissoziationsarbeit des Li_2-Moleküls zu 1,69 Volt berechnete.

Schon damals gewonnene Absorptionsaufnahmen einiger Banden des grünblauen Systems mit großer Dispersion (1,38 Å/mm) ließen stellenweise den Serienverlauf in den einzelnen Banden sowie auch den zu erwartenden Intensitätswechsel innerhalb der einzelnen Zweige erkennen, waren aber wegen zu starker Störungen infolge Überlagerung durch benachbarte Banden zur genauen Analyse nicht brauchbar. Trotz vieler Mühe konnten auch später nur von zwei Banden, der (0,0)- und der (1,0)-Bande, zur Ausmessung geeignete Aufnahmen erhalten werden. Bei allen anderen Banden sind die Überlagerungen auch durch passende Wahl des Dampfdruckes nicht genügend zu beseitigen. Eine der analysierten Banden, die (0,0)-Bande, bei der die Störungen am geringsten sind,

* K. Wurm, Naturw. **16**, 1028, 1928.

konnte mit größerer Dispersion (0,69 Å/mm) aufgenommen werden, wodurch es möglich wurde, den Serienverlauf bis nahe an die Kante zu verfolgen.

Als Absorptionsgefäß diente der elektrische Widerstandsofen* des hiesigen Instituts. Das Lithiummetall wurde in einem in das Heizrohr aus Graphit isoliert eingeführten Stahlrohr erhitzt, nachdem nach der Evakuierung einige Zentimeter Argon als Druckgas eingelassen waren, um ein zu schnelles Hinauswandern des Lithiumdampfes aus dem Heizrohr zu verhindern. Das Stahlrohr hielt Temperaturen bis etwa 1100° C aus. Bei 400° C treten die Banden niedriger Oszillationsquantenzahl auf, und bei 1000° C ist das Bandensystem so weit entwickelt, daß die Absorption fast kontinuierlich erscheint. Die Aufnahmen wurden mit dem großen Plangitter des Instituts hergestellt, welches in erster Ordnung eine Dispersion von 1,38 Å/mm und ein Auflösungsvermögen von 100 000 aufweist. Da zur Erlangung guter Definition der Spektrallinien es notwendig ist, das Gitter stark abzublenden**, so waren bei Verwendung einer Punktlampe als kontinuierlicher Lichtquelle die Belichtungszeiten relativ lang, ein bis zwei Stunden in erster Ordnung und vier bis fünf Stunden in zweiter Ordnung.

Kombinationsbeziehungen und Gang der Analyse. Der Linienverlauf innerhalb der Banden läßt sofort erkennen, daß jede Bande aus drei einfachen Zweigen besteht, wie nach der Mullikenschen Theorie*** zu erwarten ist. Einer der drei Zweige tritt mit stärkerer Intensität hervor. Dieser wurde nach Mulliken**** als Q-Zweig vermutet. Um festzustellen, welcher Laufzahl j die Linien in den einzelnen Zweigen zuzuordnen sind, mußte zunächst auf die Kombinationsbeziehungen zurückgegriffen werden, da die Linienhäufung an der Kante die Lage der Nullinie nicht direkt bestimmen ließ. Sind die drei Zweige wie folgt definiert:

$$R(j) = \nu_0 + F'_{j+1} - F''_j,$$
$$P(j) = \nu_0 + F'_{j-1} - F''_j,$$
$$Q(j) = \nu_0 + F'_j - F''_j,$$

* E. Freundlich, Das Turmteleskop der Einsteinstiftung. Berlin, Verlag J. Springer, 1927.

** Eine schon früher vom Verfasser ausgeführte eingehende Untersuchung ergab, daß die Definition der Linien am besten ist, wenn man nur einen 2 bis 3 cm breiten, unterhalb der Mitte der Gitterfläche gelegenen Streifen benutzt. Da die Abblendung senkrecht zu den Gitterstrichen erfolgt, so wird dadurch das Auflösungsvermögen nicht herabgesetzt.

*** R. S. Mulliken, Phys. Rev. **28**, 481, 1926.

**** Derselbe, ebenda **29**, 391, 1927.

wo $R(j)$, $P(j)$ und $Q(j)$ die Frequenzen der Linien, F' und F'' die Energieterme der Rotation für Anfangs- bzw. Endzustand bezeichnen, so gelten die Kombinationsbeziehungen*:

$$R(j) - P(j) = F'_{j+1} - F'_{j-1} = \Delta_2 F'_j \quad (1)$$

für alle Banden mit demselben Oszillationsterm im Anfangszustand,

$$R(j-1) - P(j+1) = F''_{j+1} - F''_{j-1} = \Delta_2 F''_j \quad (2)$$

für alle Banden mit demselben Oszillationsterm im Endzustand,

$$R(j) - Q(j+1) = Q(j) - P(j+1) = F''_{j+1} - F''_j = \Delta F'_j \quad (3)$$

innerhalb jeder Bande.

Da die beiden ausgemessenen Banden denselben Endzustand besitzen, so ist in diesem Falle die Beziehung (2) anzuwenden. Ausgehend von Linien mit etwa demselben Abstand von der Kante wurden nun für jede Bande je zwei Diagonalschemata der Form

$$\begin{array}{ll} \cdot R_i - P_k & R_i - P_{k+1} \cdots \\ R_{i+1} - P_k & R_{i+1} - P_{k+1} \cdots \\ \cdots & \cdots \end{array}$$

angelegt, indem einmal der eine, im zweiten Falle der andere der beiden schwächeren Zweige die ersten Glieder der Differenz lieferte. Es war nun bei der (0,0)-Bande eine Diagonale zu suchen, die mit einer Diagonale der (1,0)-Bande übereinstimmt.

Nachdem so die Bezeichnung der Zweige und die relativen Quantenzahlen im P- und Q-Zweig festgelegt waren, ließen sich leicht durch Anwendung der Beziehung (3) auch die relativen Laufzahlen im Q-Zweig bestimmen. Die Genauigkeit, mit der die Kombinationsbeziehungen gelten, ist aus Tabellen 1 und 2 ersichtlich. Die PQR-Kombinationen gelten nicht streng und zeigen eine zunehmende Abweichung mit wachsender Quantenzahl, was theoretisch zu erwarten ist.

Der bei der Emission der vorliegenden Banden auftretende Elektronensprung ist ein $^1P \rightarrow {}^1S$-Übergang. Da wegen $\Delta l = 1$ Übergänge von symmetrischen Termen zu antisymmetrischen Termen verboten sind, hat die Verdopplung des P-Termes keine Feinstruktur der Bandenlinien zur Folge, sondern äußert sich nur im Auftreten eines Kombinationsdefekts infolge „Überkreuzkombinierens". Die Größe dieses Defekts ist, wie

* E. Hulthén, Über Kombinationsbeziehungen unter den Bandenspektren. Lund 1923.

aus Fig. 1 ersichtlich, die der Arbeit von Mulliken* entnommen ist, gleich

$$\begin{aligned} \Delta(PQR) &= [R(j) - Q(j+1)] - [Q(j) - P(j+1)] \\ &= [F'_B(j+1) - F'_A(j+1)] - [F'_B(j) - F'_A(j)] \\ &= 2(B'_B - B'_A)(j+1)^2. \end{aligned} \tag{4}$$

In Fig. 2 sind diese $\Delta(PQR)$ aufgetragen; die durchgezogenen Kurven sind auf Grund von Gleichungen (4) durch Ausgleichung gewonnen,

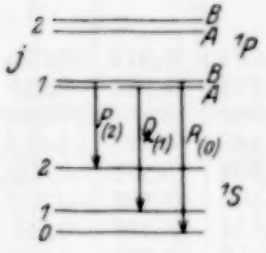


Fig. 1.

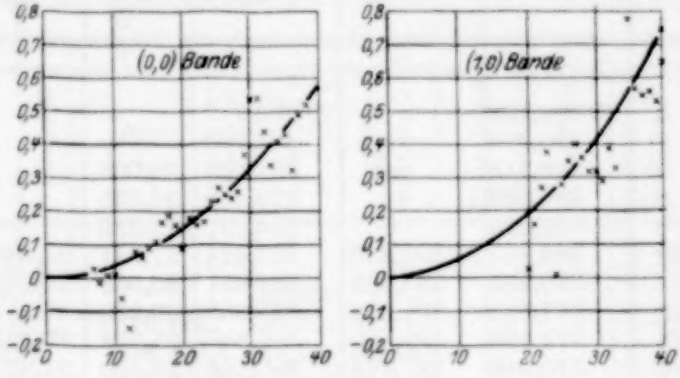


Fig. 2.

wobei sich $(B'_B - B'_A)$ zu 0,000 18 bzw. 0,000 22 bestimmte. Wegen der verwandten doppelten Dispersion für die (0,0)-Bande ist für diese der Gang mit $(j+1)^2$ deutlicher zu erkennen.

Zur Bestimmung der absoluten Werte von j ist zunächst zu bemerken, daß die Termdifferenzen ΔF sich in erster Näherung in der Form

$$\Delta F = 4Bm \tag{5}$$

darstellen lassen. Bestimmt man aus zwei aufeinanderfolgenden Werten von ΔF den Wert von B und bildet dann mit den aufeinanderfolgenden ΔF-Werten die Zahlenfolge $n = \frac{\Delta F}{4B}$, so gruppieren sich diese Werte um $(j + \frac{1}{2})$, wo j ganzzahlig ist, wodurch die Wahl halbzahliger Laufzahlen nahegelegt wird.

Genauere Werte von B wurden dann durch ein Ausgleichungsverfahren gewonnen, wie es ähnlich von F. W. Loomis und R. W. Wood** bei der Analyse der Na_2-Banden angewandt worden ist.

In weiterer Annäherung lassen sich die Termdifferenzen ΔF in der Form

$$\Delta F(j) = 4B(j+\tfrac{1}{2}) + 8D(j+\tfrac{1}{2})^3 \tag{6}$$

* Vgl. R. S. Mulliken, Phys. Rev. **28**, 1202, 1926.
** F. W. Loomis und R. W. Wood, Phys. Rev. **32**, 223, 1928.

darstellen. Mit dem auf Grund dieser Gleichung durch Ausgleichung erhaltenen Werte von B wurde der genauere Wert von D mittels der

Tabelle 1. (0,0)-Bande $\lambda = 4900$.

j	$Q(j)$	$R(j)$	$P(j)$	$\Delta_2 P'(j) = R(j-1) - P(j+1)$	$\Delta_2 P(j) = R(j) - P(j)$	$R(j) - Q(j+1)$	$Q(j) - P(j+1)$	$\frac{1}{2}(PQR)$
5	20 391,709		20 386,257					
6	390,314		383,743					
7	388,718		381,036	20,008		10,637	10,612	+0,025
8	386,889		378,106	22,625		11,978	11,988	−0,010
9	384,825		374,901	25,329		13,365	13,351	+0,014
10	382,437	20 394,520	371,474	27,941	23,046	14,588	14,576	+0,012
11	379,932	393,083	367,861	30,552	25,222	15,904	15,964	−0,060
12	377,179	391,382	363,968	33,236	27,414	17,186	17,332	−0,146
13	374,196	389,580	359,847	35,738	29,733	18,634	18,552	+0,082
14	370,946	387,379	355,644	38,490	31,735	19,916	19,856	+0,060
15	367,463	385,014	351,090	41,090	33,924	21,268	21,174	0,094
16	363,746	382,437	346,289	43,747	36,148	22,590	22,479	0,111
17	359,847	379,617	341,267	46,390	38,350	23,973	23,800	0,173
18	355,644	376,478	336,047	49,010	40,431	25,224	25,034	0,190
19	351,254	373,177	330,607	51,564	42,570	26,499	26,340	0,159
20	346,678	369,563	324,914	54,170	44,649	27,763	27,671	0,092
21	341,800	365,799	319,007	56,667	46,792	29,079	28,904	0,175
22	336,720	361,789	312,896	59,272	48,893	30,351	30,193	0,158
23	331,438	357,507	306,527	61,810	50,980	31,632	31,459	0,173
24	325,875	353,034	299,979	64,347	53,055	32,948	32,715	0,233
25	320,086	348,313	293,160	66,909	55,153	34,231	33,961	0,270
26	314,082	343,316	286,125	69,430	57,191	35,445	35,199	0,246
27	307,871	338,128	278,883	71,832	59,245	36,726	36,487	0,239
28	301,402	332,694	271,384	74,440	61,310	37,978	37,714	0,264
29	294,716	327,082	263,688	76,889	63,394	39,285	38,911	0,374
30	287,797	321,174	255,805	79,404	65,369	40,657	40,119	0,538
31	280,517	315,016	247,678	81,871	67,338	41,754	41,214	0,540
32	273,262	308,651	239,303	84,274	69,348	42,955	42,520	0,435
33	265,696	302,019	230,742	86,760	71,277	44,146	43,805	0,341
34	257,873	295,206	221,891	89,139	73,315	45,405	44,993	0,412
35	249,801	288,118	212,880	91,562	75,238	46,590	46,157	0,433
36	241,528	280,697	203,644	93,975	77,053	47,703	47,385	0,318
37	232,994	273,262	194,143	96,204	79,119	48,990	48,501	0,489
38	224,272	265,503	184,493		81,010	50,211	46,690	0,521
39	215,292	257,454	174,582		82,872			
40	206,049	249,498						
41	196,656	240,725						
42	186,980	231,987						
43	177,115	223,052						
44	166,980	213,821						
45	156,607							
46	146,110							
47	135,332							

Kratzerschen Beziehung $D_0 = -\frac{4 B_0^3}{\omega_0^2}$ ermittelt. ω_0 ist durch die oben aufgeführte Kernschwingungsformel bekannt. Den endgültigen Wert von B lieferte dann die Ausgleichung für

$$\Delta F^*(j) = \Delta F(j) - 8 D (j + \tfrac{1}{2})^3 = 4 B (j + \tfrac{1}{2}). \qquad (7)$$

Tabelle 2. (1,0)-Bande $\lambda = 4838$.

j	$Q(j)$	Intensität	$R(j)$	Intensität	$P(j)$	Intensität	$\Delta_2 F''(j) = R(j-1) - P(j+1)$	$\Delta_2 F'(j) = R(j) - P(j)$	$R(j) - Q(j+1)$	$Q(j) - P(j+1)$	$\Delta(PQR)$
12			20 654,485	1							
13			652,395	2			36,058				
14			649,844	0,5	20 618,427		38,692	31,417			
15			647,233	2	613,703	1	41,240	33,530			
16			644,304	0,5	608,604	0,5	43,829	35,700			
17			641,124		603,404	1	46,430	37,720			
18			637,719	1	597,874	0,5	49,049	39,845			
19	20 612,445	2,5	633,937	1,5	592,075	1,5	51,602	41,862			
20	607,445	2	629,932		586,117	1	54,092	43,815	27,631	27,600	+0,031
21	602,301	2,5	625,866		579,845	1,5	56,574	46,021	29,107	28,943	+0,164
22	596,759	1,5	621,586		573,358	2	59,352	47,228	30,515	30,245	+0,270
23	591,071	2,5	616,976	2	566,514	4	61,948	50,462	31,816	31,433	+0,383
24	585,160	2	611,752	2	559,638	1	64,674	52,114	32,869	32,858	+0,011
25	578,883	2,5	606,695	2	552,302	2,5	66,845	54,393	34,252	33,974	+0,278
26	572,443	2	601,282	0,5	544,909	1,5	69,505	56,373	35,584	35,233	+0,351
27	565,698	3	595,611	1	537,190	2,5	72,049	58,421	36,869	36,465	+0,404
28	558,742	2	589,576	1	529,233	1	74,491	60,343	37,977	37,622	+0,355
29	551,599	3	583,389	1,5	521,120	2	76,974	62,269	39,313	38,997	+0,316
30	544,076	1,5	576,938	1	512,602	1	79,479	64,363	40,479	40,166	+0,313
31	536,459	3	570,218	1	503,910	3	81,898	66,308	41,712	41,419	+0,293
32	528,506	2	563,280	0,5	495,040	1	84,321	68,240	42,998	42,609	+0,389
33	520,282	3	556,029	1	485,897	2,5	86,877	70,132	44,214	43,889	+0,325
34	511,815	2	549,710	1	476,403	6	89,194	73,307	46,574	44,980	+1,594
35	503,136	3	541,117	1	466,835	3	92,308	74,282	46,914	46,134	+0,780
36	494,233	2	532,947	1	457,002	1	94,253	75,945	47,906	47,337	+0,569
37	485,041	5	524,600	1	446,894	3	96,407	77,706	49,003	48,501	+0,502
38	475,597	2,5	516,113	0,5	436,540	1		79,573	50,199	49,643	+0,556
39	465,914	4	507,397	1	425,954	2,5		81,443	51,346	50,813	+0,533
40	456,051	2	498,411	1	415,101	3		83,310	52,654	52,007	+0,647
41	445,857	4	489,118	1	404,044	3		84,974			
42	435,449	1,5	479,707	1							
43	424,757	5	469,802	1,5							
44	413,850	1	459,903	0,5							
45	402,791	4	449	1,5							
46			438,751	0,5							
47			428,272	1							
48			417,211	0,5							
49			405,883	(1)							

Es ergaben sich so für B und D folgende Zahlenwerte

$$B_0'' = 0{,}6694 \qquad D_0'' = -0{,}9865 \cdot 10^{-5}$$
$$B_0' = 0{,}5532 \qquad D_0' = -0{,}9407 \cdot 10^{-5}$$
$$B_1' = 0{,}5448 \qquad D_1' = -0{,}9290 \cdot 10^{-5}.$$

Es ist anzunehmen, daß die angegebenen Werte von B bis auf einen Bruchteil von einem Prozent genau sind. B_0'' ist der Mittelwert aus den Ergebnissen für die zwei verschiedenen Banden, wobei dem Wert für die (0,0)-Bande wegen der doppelten Dispersion das Gewicht 2 gegeben

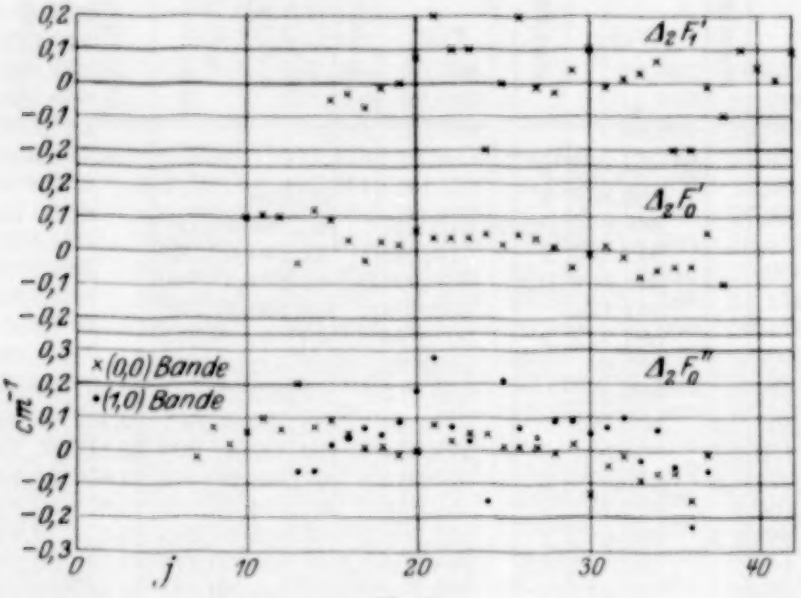


Fig. 3.

wurde. Der wahrscheinliche Fehler des Resultats bestimmt sich in diesem Falle zu 0,0004. Die Kratzersche Beziehung ist durch die erhaltenen Werte auf 0,2 bzw. 0,3 % genau erfüllt.

Die Differenz $(B_0' - B_1')$ läßt sich noch auf Grund der Gleichung

$$Q_{1,0}(j) - Q_{0,0}(j) = \Delta\nu - (B_0' - B_1')\, j\,(j+1) \qquad (8)$$

bestimmen. Es ergab sich durch Ausgleichung $(B_0' - B_1') = 0{,}0085$, welcher Wert fast genau mit der Differenz aus obigen Resultaten $(B_0' - B_1') = 0{,}0084$ übereinstimmt.

Wieweit sich die gemessenen $\Delta F'$-Werte durch Gleichung (6) darstellen lassen, ist aus Fig. 3 ersichtlich. Die Punkte geben die Differenzen der gemessenen und der berechneten Werte. Man sieht, daß die Abweichungen fast ausschließlich zwischen $\pm 0{,}1\ \mathrm{cm}^{-1}$ liegen.

Mit Hilfe der Werte von B können nun die Trägheitsmomente und Kernabstände auf Grund der Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} J &= \frac{h}{8\pi^2 . c . B} = \frac{27{,}67 . 10^{-40}}{B}, \\ r^2 &= \frac{2J}{m} \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

bestimmt werden.

Hier bedeutet m die Masse des Lithiumatoms. Es ergibt sich so

$$J_0'' = \frac{27{,}67 . 10^{-40}}{0{,}6689} = 41{,}36 . 10^{-40}\,\mathrm{g . cm^2},$$

$$J_0' = \frac{27{,}67 . 10^{-40}}{0{,}5532} = 50{,}02 . 10^{-40}\,\mathrm{g . cm^2},$$

$$r_0'' = 2{,}68 . 10^{-8},$$

$$r_0' = 2{,}95 . 10^{-8}.$$

In Tabelle 3 sind die Werte der Konstanten, die sich aus der Analyse ergeben haben, zusammengestellt.

Tabelle 3.

ν_e	ω_0'	$\omega_0' x'$	ω_0''	$\omega_0'' x''$	$J_0' . 10^{40}$	$J_0'' . 10^{40}$	$r_0' . 10^8$	$r_0'' . 10^8$
20 395,26	267,5	3,2	347,5	2,2	50,02	41,36	2,95	2,68

Die Lage des Ursprungs des Systems, die Nullinie für die (0,0)-Bande, ist aus einer Darstellung des Q-Zweiges durch Extrapolation gewonnen worden; für die (1,0)-Bande ergab sich auf dieselbe Weise $\nu_0 = 20\,659{,}86$. Die Nullinien liegen etwa 0,7 Å-E. von den Umkehrstellen entfernt.

Wie schon oben erwähnt, zeigen alle Bandenzweige den bekannten Intensitätswechsel. Für die (1,0)-Bande sind geschätzte Intensitäten mit aufgeführt. Ein genauer Wert des Intensitätsverhältnisses läßt sich aber kaum angeben. Es ist beabsichtigt, im Anschluß an die Analyse des roten Systems, die augenblicklich durchgeführt wird, das Intensitätsverhältnis durch Photometrierung zu bestimmen.

Für Hilfe bei Auswertung der Meßergebnisse bin ich Fräulein G. Schröder zum Dank verpflichtet.

Bei den Aufnahmen für die Analyse der Oszillationsstruktur wurde ein Zeißscher Glasprismenapparat benutzt, der von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft dem Institut zur Verfügung gestellt ist, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Potsdam, den 30. September 1929. Institut der Einsteinstiftung, Astrophys. Observatorium.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. V. Supraleitfähigkeit von Kupfersulfid.

Von **W. Meissner** in Charlottenburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Oktober 1929.)

Fischbeck und Dorner* ist es kürzlich gelungen, Kupfersulfiddraht durch Erhitzen von Kupferdraht im Dampf des siedenden Schwefels herzustellen. Nach freundlichen Mitteilungen von Herrn Fischbeck ergab eine Analyse dieser Drähte, daß sie tatsächlich aus CuS bestanden. Messungen, die Fischbeck und Dorner über den elektrischen Widerstand zwischen 340° C und der Temperatur der flüssigen Luft ausführten, ergaben einen spezifischen Widerstand des CuS von etwa $40 \cdot 10^{-6}\ \Omega \cdot$ cm bei 0° C und einen Temperaturkoeffizienten von etwa 3,7 ‰.

Herr Fischbeck hatte die Freundlichkeit, mir einige Proben des nach der oben angegebenen Methode hergestellten Kupfersulfiddrahtes zur Prüfung des Widerstandes in tiefen Temperaturen zu übersenden.

Tabelle 1. Widerstand von CuS 1.

Helium Dampfdruck	T ° abs.	$r = \frac{R}{R_0}$
—	273,2	1
—	86,33	0,3018
—	77,76	0,2646
—	20,39	0,0213
755	4,19	$4{,}64 \cdot 10^{-3}$
10	1,70	4,40
8,75	1,66	4,38
7,85	1,63	4,06
7,5	1,62	3,50
6,9	1,59	0,96
6,1	1,57	0,05
5,8	1,56	0,02
4,7	1,51	0,00
0,4	1,11	$< 1 \cdot 10^{-6}$
	R_0 bei 273,2	$5.096 \cdot 10^{-2}\ \Omega$

* K. Fischbeck und O. Dorner, ZS. f. anorg. Chem. **181**, 372, 1929.

Es wurde ein Draht CuS 1 von etwa 0,9 mm Durchmesser und etwa 5 cm Länge untersucht. Strom- und Spannungsdrähte für die Messungen mit dem Kompensationsapparat wurden an das Stäbchen nur angeklemmt. Die Ergebnisse der Messungen unterhalb 0° C sind aus Tabelle 1 und aus der Fig. 1 zu ersehen. In beiden ist das Widerstandsverhältnis $r = R : R_0$ ($R_0 =$ Widerstand bei 0° C) in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur T und vom Heliumdampfdruck eingetragen.

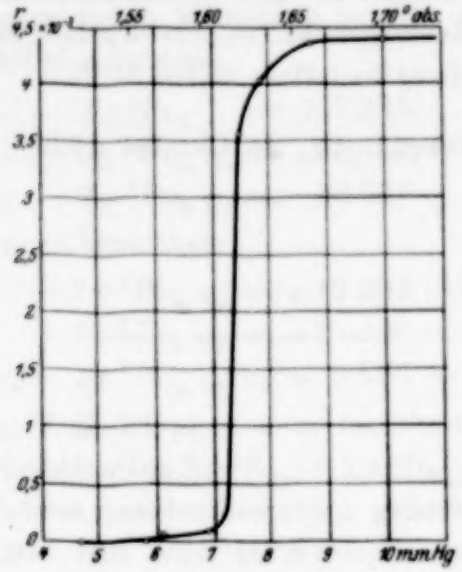


Fig. 1. Sprungpunkt von CuS 1.

Zwischen 1,66 und 1,55° abs. sinkt also der Widerstand des CuS auf einen unmeßbar kleinen Betrag herab. Der Restwiderstand vor Eintritt der Supraleitfähigkeit beträgt nur $4{,}4 \cdot 10^{-3}$ von dem bei 0° C, ist also so klein, wie man ihn sonst nur bei sehr reinen Metallen findet.

Als spezifischer Widerstand bei 0° C ergibt sich für das untersuchte Stäbchen aus seinen Dimensionen etwa der Wert $\varrho_0 = 74 \cdot 10^{-6}\ \Omega$. cm, also ein höherer Wert, als ihn Fischbeck und Dorner für ihre Proben angeben. Dabei ist berücksichtigt, daß sich in der Mitte des Stäbchens ein zerklüfteter Hohlraum befindet. Vielleicht ist der Unterschied darauf zurückzuführen, daß beim Entstehen des CuS-Drahtes nicht, wie Fischbeck und Dorner bei ihrer Berechnung von ϱ_0 annehmen, Länge und Dicke des Cu-Drahtes gleichmäßig wachsen. Nimmt man an, daß die Länge konstant bleibt, so folgt aus den Angaben von Fischbeck und Dorner etwa der von mir aus den Dimensionen des Stäbchens direkt ermittelte Wert von ϱ_0. Der Unterschied im Querschnitt des CuS 1 und des zur Herstellung benutzten Kupferdrahtes entspricht gerade dieser

Annahme. Der Querschnitt des CuS 1 wurde zur Kontrolle auch aus Gewicht, Länge und der von Posnjak, Allen und Merwin angegebenen Dichte 4,68 ermittelt.

Für den Temperaturkoeffizienten $\frac{1}{r}\frac{dr}{dT}$ folgt aus den mitgeteilten Werten von r etwa derselbe Wert, wie ihn Fischbeck und Dorner angeben.

Die Messungen oberhalb 20° abs. wurden zusammen mit Dr. B. Voigt ausgeführt. Bei den Messungen im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums leisteten mir Dr. Steiner und Herr Giloi Hilfe.

Berlin-Charlottenburg, 24. Oktober 1929.

Zur Deutung des Absorptionsspektrums der Sonnenatmosphäre.

Von **L. A. Sommer** in Pasadena.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. September 1929.)

Im Absorptionsspektrum der Sonnenatmosphäre werden Spektrallinien als Übergänge zwischen tiefliegenden metastabilen Termen der Atomspektra von Stickstoff und Sauerstoff quantentheoretisch gedeutet.

In einer vorhergehenden Mitteilung wurden aus den tiefliegenden, metastabilen Stickstoffatomtermen

$$\begin{aligned} 2p\,{}^4S_{3/2} &= 117\,345, \\ 2p\,{}^2D_{5/2,\,3/2} &= 98\,143, \\ 2p\,{}^2P_{3/2,\,1/2} &= 88\,537 \end{aligned}$$

folgende Kombinationen berechnet:

$$\begin{aligned} 2p\,{}^4S_{3/2} - 2p\,{}^2D_{5/2,\,3/2} &= \nu\,19\,202 = \lambda\ 5\,206{,}3, \\ 2p\,{}^4S_{3/2} - 2p\,{}^2P_{3/2,\,1/2} &= \nu\,28\,808 = \lambda\ 3\,470{,}2, \\ 2p\,{}^2D_{5/2,\,3/2} - 2p\,{}^2P_{3/2,\,1/2} &= \nu\ 9\,606 = \lambda\,10\,407{,}3. \end{aligned}$$

λ 5206 wurde von V. M. Slipher u. a. im Nordlicht beobachtet und vom Verfasser als Kombination $2p\,{}^4S_{3/2} - 2p\,{}^2D_{5/2,\,3/2}$ des Spektrums des neutralen Stickstoffatoms quantentheoretisch gedeutet.

Die Linie λ 5206 tritt auch im Absorptionsspektrum der Sonnenatmosphäre auf. Das Spektrum ist bekanntlich von Rowland mit großer Dispersion gemessen worden. Im Mount Wilson Observatory sind diese Messungen revidiert, auf internationale Skale umgerechnet und ins Ultrarot erweitert worden. („Revision of Rowlands preliminary table of solar spectrum wave lengths, etc." Publ. by Carnegie Institution of Washington 1928.) Unter großer Dispersion spaltet die Linie im Sonnenspektrum — wie erwartet — in ein Dublett auf. Wellenlängen und quantentheoretische Deutung der Komponenten lauten:

$$\begin{aligned} \lambda\,5206{,}207 &= 2p\,{}^4S_{3/2} - 2p\,{}^2D_{3/2}, \\ \lambda\,5207{,}627 &= 2p\,{}^4S_{3/2} - 2p\,{}^2D_{5/2}. \end{aligned}$$

Im Sonnenspektrum tritt auch λ 3470 auf. Auch diese Linie ist in ein Dublett aufgelöst. Die Wellenlängen und ihre Deutung lauten:

$$\begin{aligned} \lambda\,3470{,}142 &= 2p\,{}^4S_{3/2} - 2p\,{}^2P_{1/2}, \\ \lambda\,3470{,}245 &= 2p\,{}^4S_{3/2} - 2p\,{}^2P_{3/2}. \end{aligned}$$

Endlich erscheint λ 10 407. Dr. Babcock gestattete mir freundlicherweise Einsicht in seine neuen Wellenlängenmessungen im ultraroten Sonnenspektrum. Die Linie ist schwach und verwaschen. Deshalb ist

ihre Auflösung in Komponenten auf der Platte nicht feststellbar. Wellenlänge und Deutung der Linie lauten:

$$\lambda\, 10\,407{,}00 = 2p\,^2D_{5/2,\,3/2} - 2p\,^2P_{3/2,\,1/2}.$$

Außer durch ihre Lage im Spektrum wird die quantentheoretische Deutung dieser Stickstoffatomlinien durch das Verhältnis ihrer Intensitäten gestützt. Wellenlängen, Intensitäten der Linien und Wellenzahlen enthält Tabelle 1. Die Einordnung der Linien ist in Fig. 1 veranschaulicht.

Tabelle 1.

λ	3 470,142	Int. $-3\,N$	ν 28 809,00
	3 470,245	$-2\,N$	28 808,19
	5 206,207	-1	19 202,51
	5 207,627	$-2\,N$	19 197,27
	10 407,00		9 606,35

Die Metastabilität der Terme wird serientheoretisch dadurch gekennzeichnet, daß sich bei Übergängen die azimutale Quantenzahl nicht ändert ($\Delta l = 0$). Das ist der Fall, denn die Termgruppe ^4S, ^2D, ^2P

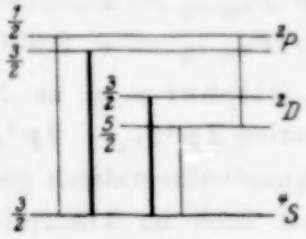


Fig. 1. Grotrian-Diagramm von Stickstoff.

entsteht aus der Elektronenanordnung $2s^2\,2p^2$. Nach der Intensitätsregel treten deshalb diejenigen Übergänge mit größter Intensität auf, für die $\Delta j = 0$. Das wird in der Tat beobachtet. λ 3470,245 ($\frac{3}{2} \to \frac{3}{2}$) ist stärker als λ 3470,142 ($\frac{1}{2} \to \frac{3}{2}$), λ 5206,207 ($\frac{3}{2} \to \frac{3}{2}$) ist stärker als λ 5207,627 ($\frac{5}{2} \to \frac{3}{2}$) (vgl. Fig. 1). Die Verhältniszahlen -1, -2, -3, ... bedeuten abnehmende Linienintensitäten. N = „nebulous“ = „verwaschen“ zeigt gleichen Charakter der Linien an. Die Intensität der Linie λ 10 407,00 konnte zu den übrigen Intensitäten nicht in ein Verhältnis gesetzt werden, deshalb trägt diese Linie keine Intensitätsmarke.

Endlich wird die Deutung der Linien begründet durch die Größe der Aufspaltung der Terme $2p\,^2P_{3/2,\,1/2}$ und $2p\,^2D_{5/2,\,3/2}$. Die Größe dieser Aufspaltungen ergibt sich folgendermaßen:

$$\begin{aligned} \lambda\,3470{,}245 &= \nu\,28\,808{,}19 \\ 3470{,}142 &= 28\,809{,}00 \end{aligned} \qquad \Delta\nu = -0{,}81,$$

$$\begin{aligned} 5207{,}627 &= 19\,197{,}27 \\ 5206{,}207 &= 19\,202{,}51 \end{aligned} \qquad \Delta\nu = -5{,}24.$$

Also ist:

$$2p^2P_{3/2} - 2p^2P_{1/2} = -0{,}81,$$
$$2p^2D_{5/2} - 2p^2D_{3/2} = -5{,}24.$$

Die entsprechenden Differenzen im Spektrum von O II sind:

$$2p^2P_{3/2} - 2p^2P_{1/2} = -4{,}5,$$
$$2p^2D_{5/2} - 2p^2D_{3/2} = -19{,}8.$$

Daraus schließt man in bekannter Weise auf die Größe dieser Aufspaltungen im Spektrum von N I. Es ist $\Delta^2P_{3/2,\,1/2} = -1\pm$ und $\Delta^2D_{5/2,\,3/2} = -5\pm$. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Termdifferenzen $-0{,}81$ und $-5{,}24$.

Nach der Klassifizierung dieser Stickstoffatomlinien muß man erwarten, daß die entsprechenden Sauerstoffatomlinien ebenfalls im Absorptionsspektrum der Sonnenatmosphäre auftreten, insbesondere die bekannte grüne Sauerstoff-Nordlichtlinie λ 5577, deren Termdarstellung nach McLennan, McLeod und Ruedy* und dem Verfasser** lautet:

$$\lambda\,5577{,}350 = 2p^1D_2 - 2p^1S_0.$$

Auch diese Linie tritt auf. Ihre Wellenlänge im Sonnenspektrum ist λ 5577,344, ihre Intensität — 2.

Beobachter der Emissionslinie λ 5577 geben folgende Wellenlängenwerte:

Babcock:	λ 5577,350	(beob. am Nachthimmel),
Cario:	5577,348	(beob. im Laboratorium),
McLennan, McLeod:	5577,341	(beob. im Laboratorium).

Die Übereinstimmung der Wellenlängen der Linie in Absorption und Emission erscheint trotz der für die Absorptionslinie zu erwartenden Rotverschiebung, die innerhalb 0,01 Å liegt, ausreichend für ihre Identifizierung. Sie wird gedeutet als Sauerstoffatomlinie mit dem speziellen Übergang

$$\lambda\,5577{,}344 = 2p^1D_2 - 2p^1S_0.$$

Sie erscheint — wie erwartet — mit ungefähr derselben Intensität im Absorptionsspektrum der Sonnenatmosphäre wie die Stickstoffatomlinien.

Daß die obigen Linien tatsächlich in der Sonnenatmosphäre und nicht in der Erdatmosphäre absorbiert werden, zeigen die bekannten Absorptionsversuche mit der Sonne im Zenit und am Horizont.

Somit ergibt die Untersuchung, erstens, daß die Frequenzen, die den Übergängen innerhalb der tiefliegenden, metastabilen Termgruppen

---

* Phil. Mag. **6**, 558, 1928.

** ZS. f. Phys. **51**, 451, 1928.

^4S, ^2D, ^2P (aus $2s^2 2p^3$) und ^3P, ^1D, ^1S (aus $2s^2 2p^4$) der Spektra des neutralen Stickstoffatoms bzw. des neutralen Sauerstoffatoms entsprechen, in der Atmosphäre der Sonne absorbiert werden; insbesondere wird unter anderem die bekannte grüne Nordlichtlinie λ 5577 erstmalig in Absorption beobachtet; zweitens, daß die Dublizität der Stickstoffterme $2p^2 D_{5/2,\ 3/2}$ und $2p^2 P_{3/2,\ 1/2}$, die anderweitig schwer feststellbar sein dürfte, im Absorptionsspektrum der Sonnenatmosphäre beobachtet und die Größe der Aufspaltung gemessen wird; drittens, daß neutrale und metastabile Stickstoff- und Sauerstoffatome in der Sonnenatmosphäre vorhanden und absorptionsfähig sind. — Dieselben Atomsorten sind in der hohen Erdatmosphäre nachgewiesen durch Beobachtung und Einordnung der Emissionslinien λ 5206 und λ 5577. In der Sonnenchromosphäre sind die Linien in Emission bisher nicht beobachtet, wahrscheinlich wegen geringer Intensität.

Pasadena, California, U.S.A., Mount Wilson Obs., 1. September 1929.

Berichtigung.

Die Anmerkung bei der Korrektur zur Arbeit von J. Kudar, S. 51, ist zu streichen.

(Mitteilung vom Lehrstuhl für Metallkunde der Techn. Hochschule Breslau.)

Über die Bestimmung der Orientierung von Kristallen mittels Lauediagramm und stereographischer Projektion.

Von **B. Schmidt** in Breslau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Oktober 1929.)

Die Methode von Schiebold und Sachs zur Bestimmung der Kristallorientierung wird erweitert. In die stereographische Projektion eines Lauediagramms werden die kristallographischen Symmetrieelemente eingezeichnet.

Im Rahmen von metallographischen Arbeiten an Eisen- und Zinkblechen wurde es wiederholt notwendig, die Orientierung der einzelnen Kristalle im Werkstück zu bestimmen. Die Ausführung dieser Bestimmung fußt auf dem von Schiebold und Sachs* gegebenen Gedanken, die Lauediagramme der zu untersuchenden Kristalle, welche in einer den Dimensionen des Werkstückes gegenüber festgelegten Richtung durchleuchtet werden, mit Hilfe von stereographischer Projektion, Winkelablesung und Indizierung auf die Verdrehung des Kristalls im Werkstück hin auszuwerten. Das Ziel dieser Veröffentlichung ist, die bei einer ganzen Reihe von Auswertungen ausgearbeitete Methodik zu beschreiben, die die Schiebold-Sachssche Methode prinzipiell und in ihrer Anwendungsmöglichkeit erweitert und ihre Genauigkeit steigert.

Die Aufnahmen wurden hergestellt an Streifen aus etwa 1 mm starkem, rekristallisiertem Eisen- und Zinkblech mit einer Haddingröhre mit Wolframantikathode in einer Universalkamera nach Ebert. Die angewandten Spannungen betrugen 50 bis 65 kV ($\pm$ 3 kV) bei 8 bis 12 mA, die Belichtungszeiten 3 bis 4 Stunden. Das Orientieren des Blechstreifens gegenüber dem Primärstrahl geschah durch Visieren der Blechebene gegen die vordere und hintere Öffnung der Kamerablende und darauffolgendes Drehen um 90°, so daß der Primärstrahl senkrecht zur Blechoberfläche stand, mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,5 bis 1° je nach der Beschaffenheit der Blechoberfläche. Der Plattenabstand wurde mit einem Taster bestimmt als der Abstand der der Platte zugewendeten Oberfläche des Präparates und einem an der Stelle der photographischen Schicht geeignet aufgespannten Haar. Die Genauigkeit betrug hier $\pm$ 0,1 mm.

* E. Schiebold und G. Sachs, ZS. f. Krist. **63**, 34–47, 1927.

Das Prinzip der Auswertung der Diagramme ist folgendes: Fig. 1 gibt zunächst schematisch den Zusammenhang zwischen Lauediagramm und stereographischer Projektion. Es bedeuten hier IP = Interferenzpunkt auf der Platte, PP = Projektionspunkt, a = Abstand des Interferenzpunktes vom Primärfleck, $\vartheta/2$ = Neigung der Netzebene gegen den Primärstrahl, F = Fluchtpunkt der Projektion. Die Blech-, Platten-, Projektions- und Netzebene sind als senkrecht zur Bildebene stehend gedacht und somit als Spur gezeichnet. Der eingetragene Kreis ist jeweils der Großkreis der Lagenkugel, in dessen Ebene die ein- und ausfallenden Strahlen liegen. Der Winkel zwischen der Ebene des Großkreises und der Blechstreifenlängsrichtung variiert mit der Lage des Interferenzpunktes und ist in der Figur als = 0° angenommen. Wie dieser Winkel bei der Orientierungsbestimmung durch graphische Übertragung verwertet wird, ist später gesagt. Die in stereographischer Projektion erhaltenen Diagrammpunkte werden nun unter Zuhilfenahme des Wulffschen Netzes durch möglichst viele Zonenkreise verbunden, wobei die Ausstichpunkte niedrig indizierter Netzebenen sich als Schnittpunkte einer großen Anzahl von Großkreisen kennzeichnen. Im Gegensatz zu der Methode von Schiebold und Sachs, welche mit einer Zone und Winkelablesung zwischen Interferenzpunkten und Indizierung nach Polfiguren arbeitet, werden bei dem besprochenen Verfahren mit Hilfe von vielen Zonenkreisen und von Winkelablesung zwischen Großkreisschnittpunkten die kristallographischen Symmetrieelemente rekonstruiert, die dann um einen Winkel, eben den für die Orientierung bestimmenden und aus der Projektion direkt ablesbaren, verdreht im Bilde wiedererscheinen.

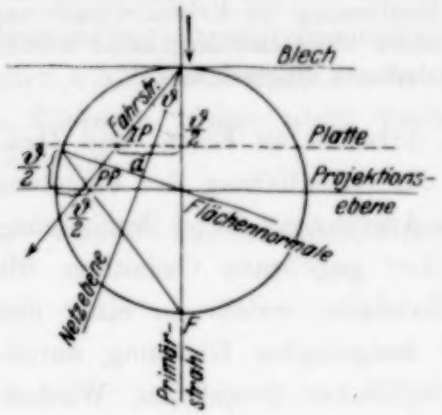


Fig. 1.

Diese Methode bietet nun folgende Vorteile: Erstens ist es durch Konstruktion einer großen Anzahl von Zonengroßkreisen möglich, kristallographisch ausgezeichnete Punkte, die gerade nicht im Bereich der durch Interferenz betroffenen Netzebenenschar liegen und somit auch nicht auf der Platte und in der Projektion gefunden werden können, als Schnittpunkte zu erhalten. Dies ist besonders wichtig für Auswertungen an niedriger symmetrischen Kristallsystemen, da hier die Zahl der im Gebiet der Netzebenenschar liegenden Symmetrieelemente, und somit die Zahl

der markanten Winkel, häufig recht gering ist. Zweitens wird durch die beschriebene Methode die Genauigkeit der Auswertung erhöht. Denn jeder einzelne Interferenz- und Projektionspunkt kann in seiner Lage infolge mechanischer Vorbehandlung des Präparates, Streustrahlung, Ungenauigkeit der graphischen Übertragung usw. als Projektionspunkt fehlerhaft sein (ungefähr bis zu $\pm 2^0$). Besonders groß sind infolge der intensiven Schwärzung der Flecken die Fehlerquellen gerade für die Projektionspunkte, die Netzebenen mit niedrigen Indizes entsprechen. Jeder durch mehrere Punkte gelegte Zonenkreis gleicht nun die Abweichungen des einzelnen Punktes aus. Der Schnittpunkt mehrerer Zonen, der übrigens in dem von der Schar der interferierenden Netzebenen besetzten Gebiet regelmäßig durch einen Projektionspunkt belegt ist, wird also in seiner Lage fehlerfreier als der einzelne Projektionspunkt sein, und somit auch einen in seiner Größe genauer definierten Winkel zu anderen Schnittpunkten zeigen. So konnte bei der abgebildeten Eisenaufnahme, die nach einem Kaltzerreißversuch am Werkstück hergestellt war und somit schon Deformationserscheinungen zeigt, die Bestimmung der Orientierung noch auf $\pm 0{,}5^0$ genau gemacht werden, wobei die Genauigkeit aus den Fehlern der Winkel zwischen den konstruierten Kristallachsen bestimmt wurde.

Die Bestimmung der Orientierung der kristallographisch ausgezeichneten Punkte der Lagenkugel in bezug auf eine Richtung im Werkstück wird im allgemeinen schon als Auswertung genügen. Zur Kontrolle für die Richtigkeit kann man dann noch entweder nach dem Vorschlag von Schiebold mit Polfiguren nach geeigneter Drehung des Kristalls in der Projektion eine vollständige Indizierung vornehmen, wobei allerdings z. B. im hexagonalen System für jedes andere Achsenverhältnis $a:c$ andere Polfiguren gültig wären. Oder es läßt sich das stereographische Bild ebenfalls nach geeigneter Drehung auf dem Wege über die gnomonische Projektion indizieren. Am schnellsten jedoch wird man wohl zum Ziele kommen, wenn man die angegebene Methode mit der von Groß* kombiniert, d. h. nach Errechnung der Verlagerung und nach Drehung des Kristalls in eine ausgezeichnete Lage zum Primärstrahl eine weitere Aufnahme macht, die nunmehr die dieser Lage entsprechende Symmetrie zeigen muß.

Eine Auswertung gestaltet sich nun folgendermaßen: Auf der hergestellten Platte werden im Interesse möglichst großer Genauigkeit der Winkelablesung und -übertragung die einzelnen Flecken sorgfältig durch

* R. Groß, Zentralblatt für Mineralogie 1920, S. 52—64.

Tintenpunkte markiert, wie ja auch auf den Reproduktionen erkennbar ist. Dann werden diese Punkte auf das Papier durchgepaust, das später für die stereographische Projektion verwandt wird, so daß dann in der Mitte des Projektionsbildes ein Abbild der Platte liegt. Dadurch wird das Ablesen des Winkels zwischen dem jeweiligen Großkreis der Interferenz und der Blechlängsrichtung und das Wiederauftragen dieses Winkels in der Projektion durch eine einmalige Manipulation ersetzt. Aus dem Abstand jedes Punktes vom Primärfleck wird die Neigung $\vartheta/2$ der betreffenden Netzebene gegen den Primärstrahl errechnet und dann vom Rande des Wulffschen Netzes auf der Verbindungslinie zwischen Primär- und Interferenzpunkt nach innen abgetragen (s. Fig. 1). Durch den so erhaltenen Projektionspunkt werden durch möglichst viele Zonengroßkreise Verbindungslinien mit anderen Punkten gewonnen. Dabei fallen dann schon die markanten Winkel der betreffenden Symmetrie als Winkel zwischen den Schnittpunkten der Kreislinien auf. Auf Grund dieser Winkel werden dann die Symmetrieelemente eingezeichnet. Die Stimmigkeit sämtlicher Winkel unter- und zueinander im Rahmen der durch Experiment und Zeichnung gegebenen Genauigkeit ist ein Kriterium für die Richtigkeit der Auswertung.

Als Beispiel einer Auswertung sei zunächst eine Eisenaufnahme gegeben. Fig. 2 zeigt die Reproduktion der Platte. Die eingezeichneten Pfeile geben die Längsrichtung des mit seiner Ebene senkrecht zum Primärstrahl stehenden Bleches an. Fig. 2a zeigt das bei der Auswertung entstehende Bild der stereographischen Projektion. Die durchgepausten Interferenzflecke der Platte in der Mitte des Bildes sind durch Punkte markiert, die Projektionspunkte selbst durch Kreuze, wobei die jeweilige Zahlenbezeichnung die Zugehörigkeit des Projektionspunktes zu dem ebenso bezifferten Lauepunkt angibt. Die zwei gestrichelt gezeichneten Kreise begrenzen das Gebiet, in dem bei dem angewandten Plattenabstand vom Präparat ($d = 5{,}26$ cm) und der gewählten Plattengröße (9×12 cm) Projektionspunkte auftreten können. Die drei für die Orientierung maßgebenden Winkel sind als Winkel der Symmetrieachsen eines Fundamentaldreiecks mit dem Primärstrahl, der ja die Normale zur Blechoberfläche ist, angegeben, und sind gestrichelt eingezeichnet. Die Blechlängsrichtung ist wieder durch Pfeile gekennzeichnet. Die angefügte Tabelle zeigt die Zahlenwerte für die Neigungswinkel. Es bedeutet hier $a =$ Abstand des Diagrammpunktes vom Primärpunkt in Zentimetern. Die Winkel ϑ und $\vartheta/2$ sind in dekadischer Unterteilung angegeben. Die Genauigkeit der Rechnung übertrifft um eine Stelle die Zeichengenauigkeit.

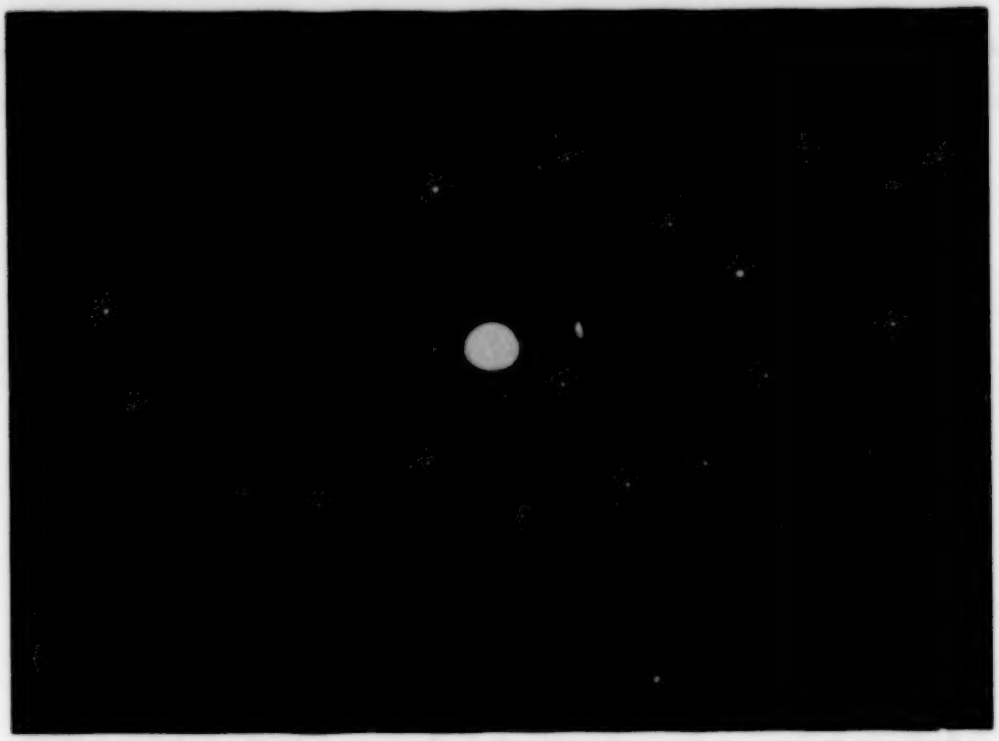


Fig. 2.

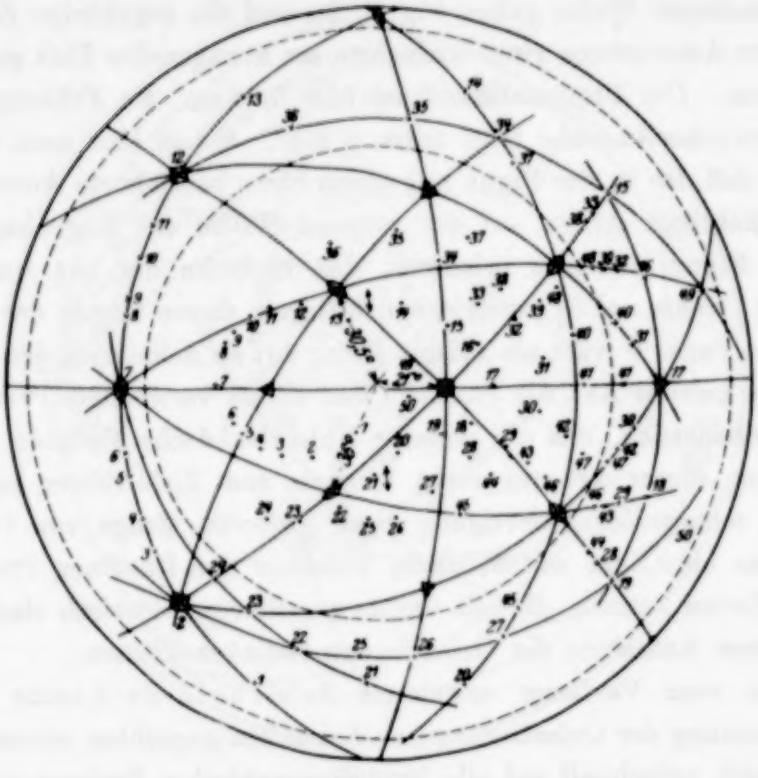


Fig. 2a

Zahlentafel zu Fig. 2a.

	a	$\operatorname{tg}\vartheta$	ϑ	$\vartheta/2$		a	$\operatorname{tg}\vartheta$	ϑ	$\vartheta/2$
1	1,490	0,2835	15,82	7,91	26	3,615	0,6885	34,54	17,27
2	2,620	0,4985	26,50	13,25	27	3,265	0,6220	31,88	15,94
3	3,265	0,6220	31,88	15,94	28	3,200	0,6085	31,32	15,66
4	3,630	0,6900	34,60	17,30	29	3,840	0,7300	36,13	18,07
5	3,950	0,7510	36,90	18,45	30	4,430	0,8420	40,10	20,05
6	4,110	0,7820	38,02	19,01	31	4,520	0,8605	40,71	20,36
7	4,400	0,8370	39,93	19,96	32	4,065	0,7740	37,74	18,87
8	4,280	0,8135	39,13	19,57	33	3,470	0,6605	33,44	16,72
9	4.125	0,7850	38,14	19,07	34	3,670	0,6990	34,96	17,48
10	3,875	0,7370	36,40	18,20	35	4,150	0,7900	38,30	19,15
11	3,575	0,6800	34,22	17,11	36	3,980	0,7570	37,12	18,56
12	2,980	0,5670	29,55	14,77	37	4,590	0,8725	41,10	20,55
13	1,865	0,3550	19,55	9,78	38	4,185	0,7960	38,52	19,26
14	2,260	0,4300	23,26	11,63	39	4,885	0,9285	42,88	21,44
15	2,435	0,4625	24,82	12,41	40	5,430	1,0330	45,98	22,99
16	2,910	0,5535	28,96	14,48	41	5,560	1,0570	46,60	23,30
17	3,110	0,5915	30,60	15,30	42	5,275	1,0020	45,08	22,54
18	2,775	0,5280	27,84	13,92	43	4,535	0,8615	40,74	20,37
19	2,190	0,4170	22,64	11,32	44	3,900	0,7415	36,56	18,28
20	1,930	0,3675	20,18	10,09	45	4,180	0,7950	38,48	19,24
21	2,425	0,4620	24,80	12,40	46	5,170	0,9830	44,50	22,25
22	3,470	0,6605	33,44	16,72	47	5,800	1,1020	47,80	23,90
23	4,275	0,8130	39,10	19,55	48	5,500	1,0470	46,32	23,16
24	4,730	0,9000	42,00	21,00	49	1,010	0,1921	10,88	5,44
25	3,680	0,7000	35,00	17,50	50	0,945	0,1799	10,20	5,10

In analoger Weise geben Fig. 3, 3a und die zugehörige Zahlentafel die zu der Auswertung einer Aufnahme am hexagonalen Zink gehörenden Unterlagen. Der Plattenabstand ist hier 5,24 cm, die Fehlergrenze der Orientierungsbestimmung liegt unter $\pm 0{,}5^0$. Es sei hier noch besonders bemerkt, daß der in der Figur mit einem Stern bezeichnete Ausstichpunkt der zweizähligen Achse auf der unteren Hälfte der Lagenkugel liegt. Aus der Figur läßt sich erkennen, daß fünfzehn der zur Auswertung benutzten Punkte auf Symmetrieebenen liegen, davon vier in der Prismenzone. Der Punkt 9 wäre als Prisma erster Art zu definieren, der Punkt 23 als Prisma zweiter Art, die Punkte 1 und 18 als verwendete Prismen. Es ist wohl ersichtlich, daß die einfache Schieboldsche Methode bei einer Auswertung dieser Art nur recht langsam zum Ziele führen kann, denn nur nach mühevoller Anfertigung einer größeren Menge von Polfiguren würde man eine Zone mit Winkeln zwischen den einzelnen Projektionspunkten finden können, die mit vorher errechneten identisch sind, und so ohne weitere Aufnahme die Orientierung festlegen können.

Diese vom Verfasser erweiterte Schiebold-Sachssche Methode zur Bestimmung der Orientierung von Kristallen gegenüber einem Bezugsort läßt sich prinzipiell auf alle kristallographischen Systeme anwenden,

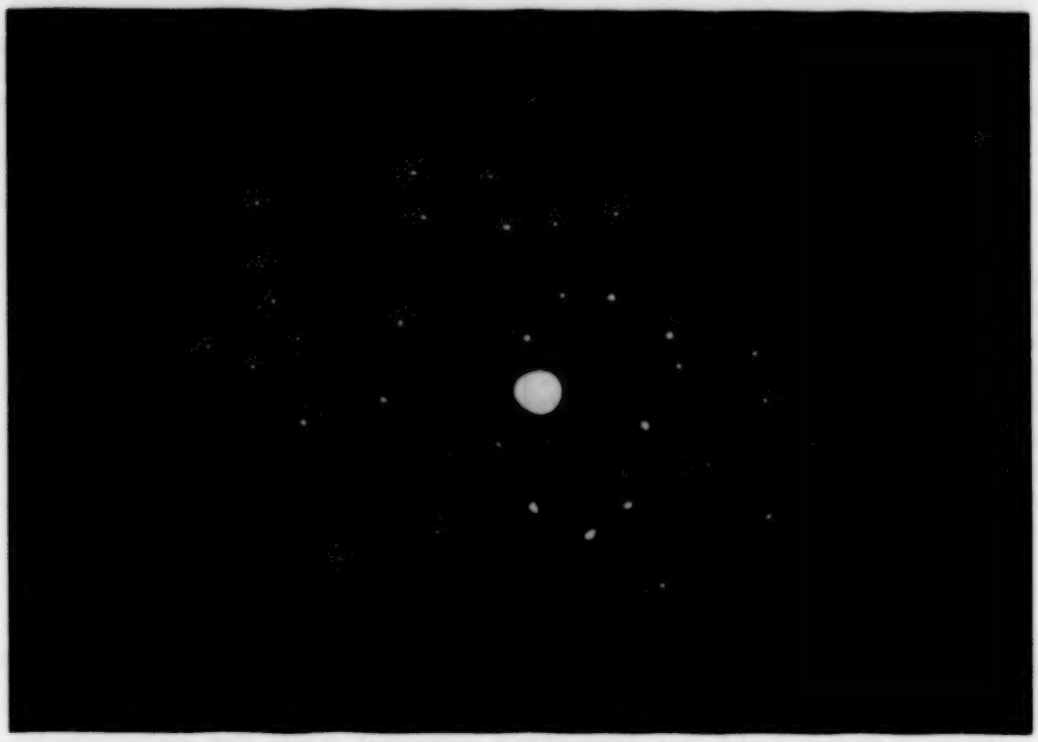


Fig. 3.

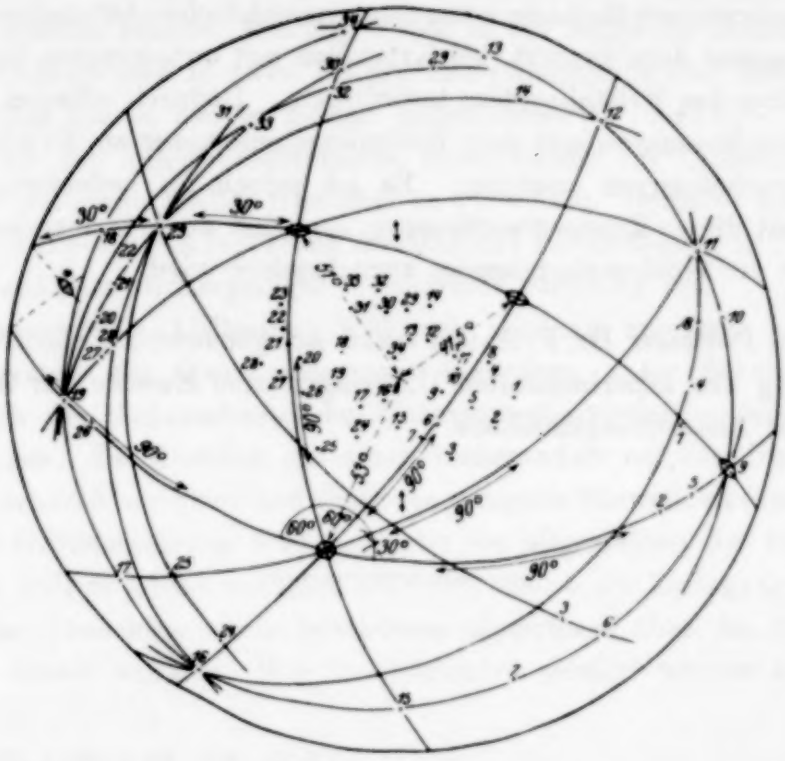


Fig. 3a.

Zahlentafel zu Fig. 3a.

	a	$\operatorname{tg}\vartheta$	ϑ	$\vartheta/2$		a	$\operatorname{tg}\vartheta$	ϑ	$\vartheta/2$
1	3,080	0,5870	30,40	15,20	18	1,660	0,3165	17,55	8,77
2	2,860	0,5440	28,55	14,27	19	1,630	0,3105	17,25	8,62
3	2,525	0,4810	25,70	12,85	20	2,625	0,5000	26,56	13,28
4	2,490	0,4740	25,36	12,68	21	3,000	0,5715	29,75	14,87
5	2,030	0,3860	21,10	10,55	22	3,275	0,6235	31,94	15,97
6	1,580	0,3010	16,75	8,37	23	3,680	0,7000	35,00	17,50
7	1,685	0,3210	17,80	8,90	24	1,890	0,3600	19,80	9,90
8	2,400	0,4570	24,56	12,28	25	2,815	0,5365	28,20	14,10
9	1,205	0,2295	12,93	6,46	26	2,505	0,4770	25,50	12,75
10	1,565	0,2980	16,60	8,30	27	3,080	0,5870	30,40	15,20
11	1,580	0,3010	16,75	8,37	28	3,550	0,6770	34,10	17,05
12	1,330	0,2535	14,23	7,11	29	1,880	0,3585	19,70	9,85
13	1,130	0,2150	12,10	6,05	30	1,865	0,3550	19,55	9,77
14	2,140	0,4075	22,17	11,09	31	2,300	0,4375	23,63	11,81
15	1,280	0,2440	13,70	6,90	32	2,435	0,4630	24,85	12,42
16	0,700	0,1335	7,60	3,80	33	2,800	0,5330	28,06	14,03
17	1,190	0,2265	12,76	6,38	34	0,605	0,1152	6,57	3,28

auch auf die monoklinen und triklinen, wenn hier aus anderen Bestimmungen die Achsenwinkel bekannt sind. Für eine Indizierung im einzelnen entweder nach Schiebold mit Polfiguren oder mit Hilfe der gnomonischen Projektion wäre hier jedoch Kenntnis der Größe der Achsenabschnitte Vorbedingung. Fernerhin ist es nur ein weiterer Ausbau der in dieser Arbeit beschriebenen Methode, wenn man symmetrische oder unsymmetrische Lauediagramme dazu benutzt, bei Kristallen mit unbekannten Symmetrieeigenschaften das Kristallsystem festzulegen. Dadurch würden zum Teil die üblichen Messungen mit dem Reflexionsgoniometer an Kristallflächen oder Ätzerscheinungen ersetzbar. Es ist jedoch zu bedenken, daß die Genauigkeit dieser Röntgenbestimmung zunächst noch in manchen Fällen hinter der der Goniometermessung zurückstehen wird.

Herrn Professor Dr. F. Sauerwald sei gedankt für die freundliche Überlassung der experimentellen Unterlagen zum Zwecke der Veröffentlichung der Auswertungsmethode.

Zur Theorie des Ramaneffekts.

Von **G. Placzek** in Utrecht.

(Eingegangen am 5. Oktober 1929.)

Es wird darauf hingewiesen, daß es nicht ohne weiteres möglich ist, die Auffassung des Streuprozesses als eine Folge zweier Teilprozesse (Absorption eines Quants $h\nu$ und Emission eines Quants $h\nu'$) auf Streuprozesse zweiter Art (Ramaneffekt) auszudehnen. Ferner wird betont, daß die Prozesse, die zur Aussendung von stokesschen und antistokesschen Ramanlinien Anlaß geben, einander in ihrer Wirkung auf das Wärmegleichgewicht nicht kompensieren. Daraus folgt, daß das Intensitätsverhältnis der genannten Linien nicht nur, wie bisher angenommen, von der Zahl der Moleküle in Anfangs- und Endzustand, sondern auch von der anregenden Frequenz und der Lage der Eigenfrequenzen der Molekel abhängt. Quantitative Formeln hierfür werden angegeben und diskutiert.

Vorbemerkung. Die Frage, wie die bekannten Einsteinschen Ansätze für die Wahrscheinlichkeit von Elementarprozessen zu modifizieren seien, um auch die Streuung von Strahlung durch Atome zu umfassen, ist zuerst in einer Arbeit von Einstein und Ehrenfest* diskutiert worden. Es ergab sich, daß die Wahrscheinlichkeit eines Streuprozesses formal als Produkt einer Absorptions- und einer Emissionswahrscheinlichkeit dargestellt werden konnte. Hieraus wurde in der Folge der Schluß gezogen, daß der Streuprozeß in zwei Teilprozesse (Absorption und Emission) zerlegt werden könne, und es gelang insbesondere A. Smekal**, diese Auffassung für die quantentheoretische Beschreibung der Lichtfortpflanzung in dispergierenden Medien fruchtbar zu verwerten. Derselbe Autor dehnte die Einstein-Ehrenfestschen Ansätze und die Zerlegung in Teilprozesse auf die von ihm vorhergesagte inkohärente Streuung aus.

Die genannte Auffassung läßt sich zunächst unschwer auch in das Begriffssystem der Quantenmechanik einordnen, unter Berücksichtigung der durch die Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation bedingten Verschärfungen. Im Hinblick auf diese, insbesondere auf den Umstand, daß eine zwischen Absorption und Emission gelegene Verweilzeit (nach Smekal von der Größenordnung $1/\nu$) sich hier im allgemeinen der Beobachtung entzieht, will es jedoch zunächst scheinen, als ob der Zerlegung hier nicht mehr der Charakter einer besonderen Hypothese über den Verlauf des Streuprozesses zukäme. Wie im folgenden gezeigt werden soll, scheint

* ZS. f. Phys. **19**, 301, 1923.

** Ebenda **32**, 241, 1925; **34**, 81, 1925; vgl. auch Ann. d. Phys. **87**, 959, 1928.

dies für die gewöhnliche Streuung in der Tat zuzutreffen; für Streuprozesse hingegen, die mit Veränderung der inneratomaren Energie verbunden sind (Smekalsche Sprünge, Ramaneffekt), bildet die Zerlegung in absorptions- und emissionsähnliche Teilprozesse eine weitgehende Aussage über den speziellen Charakter des Streuvorgangs, die überdies mit der Erfahrung nicht im Einklang steht.

§ 1. Die Wahrscheinlichkeit eines Prozesses, bei dem ein materielles System (Atom, Molekül) aus dem Impulsbereich G_1 und dem Zustand m in das Impulsbereich G_2 und den Zustand n übergeführt wird, während gleichzeitig ein Lichtquant der Frequenz ν und bestimmter Richtung in ein Quant von Frequenz ν' und anderer Richtung übergeht, läßt sich in Anwendung der Ergebnisse von Dirac, der den ganzen Fragenkomplex der Gleichgewichtsbetrachtungen von einheitlichem Gesichtspunkt aus untersucht hat*, durch den Ansatz darstellen:

$$d\,W_{mn} = \varrho(\nu)\,\Phi_{mn}(\nu,\nu')\left\{1+\frac{c^3}{8\pi\nu'^3}\varrho'(\nu')\right\}d\nu\,d\Omega\,dt \qquad (1)$$

$\varrho(\nu)$, $\varrho'(\nu')$ sind die Strahlungsdichten vor bzw. nach dem Prozeß in Richtung des einfallenden bzw. austretenden Quants. Für die Wahrscheinlichkeit des inversen Prozesses, der aus dem definierten durch Umkehrung der Zeitrichtung und des Vorzeichens der Impulse entstanden gedacht werden kann, gilt entsprechend**:

$$d\,W_{nm} = \varrho'(\nu')\,\Phi_{nm}(\nu',\nu)\left\{1+\frac{c^3}{8\pi\nu^3}\varrho(\nu)\right\}d\nu'\,d\Omega'\,dt.$$

Aus der relativistischen Invarianzforderung ergibt sich, wie Pauli*** für den Spezialfall der freien Elektronen und Dirac**** allgemein bewiesen hat, die folgende Funktionalgleichung für Φ:

$$\frac{g_m\,\Phi_{mn}(\nu,\nu')}{g_n\,\Phi_{nm}(\nu',\nu)} = \frac{\nu'^3}{\nu^3} \qquad (2)$$

---

* Proc. Roy. Soc. **106**, 581, 1924.

** Schwierigkeiten, denen die quantitative Diskussion des Grenzfalls der Resonanzfluoreszenz mit Hilfe dieser Ansätze begegnet, lassen sich — worauf mich Herr Prof. Kramers freundlicherweise aufmerksam macht — dadurch erledigen, daß man die Vorstellung von Atomen in bestimmten Zuständen durch die exakte quantenmechanische Auffassung ersetzt, wonach das Atom in allen Zuständen zugleich befindlich zu denken ist und nur eine gewisse Wahrscheinlichkeit existiert, es bei einem bestimmten Versuch in einem bestimmten Zustand anzutreffen.

*** ZS. f. Phys. **18**, 272, 1923.

**** l. c.

(g_m, g_n Gewichte der stationären Zustände m, n). Die Frequenzen ν und ν' sind hierbei im „Normalkoordinatensystem", das im Schwerpunkt von Atom und Quant ruht, zu messen; in diesem System gilt für Streuprozesse erster Art $\nu = \nu'$.

Setzen wir

$$\begin{aligned} g_m \Phi_{mn}(\nu, \nu') &= \nu'^3 f(m, n, \nu, \nu'), \\ g_n \Phi_{nm}(\nu', \nu) &= \nu^3 f(n, m, \nu', \nu), \end{aligned} \tag{3}$$

so stellt (3) die allgemeinste Lösung von (2) dar, wenn die im übrigen willkürliche Funktion f der Bedingung genügt, daß ihr Wert unverändert bleibt, wenn im Argument $\begin{cases} m \\ n \\ \nu \\ \nu' \end{cases}$ durch $\begin{cases} n \\ m \\ \nu' \\ \nu \end{cases}$ ersetzt werden.

Betrachten wir nunmehr den Ansatz von Einstein und Ehrenfest*

$$\left.\begin{aligned} dW_{mn} &= \varrho(\nu)\, b \{a_1 + b_1 \varrho'(\nu')\}\, d\nu\, d\Omega\, dt \\ \frac{a}{b} &= \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \frac{a_1}{b_1} = \frac{8\pi\nu'^3}{c^3}, \end{aligned}\right\} \tag{1a}$$

so zeigt sich, daß er zunächst formal mit (1) identisch ist. Sobald wir jedoch die Größe $\varrho(\nu) b$ als Absorptionswahrscheinlichkeit, die Größe $(a_1 + b_1 \varrho'(\nu'))$ als Emissionswahrscheinlichkeit deuten, können wir der Forderung nicht ausweichen, daß erstere durch Anfangs- und Endzustand des Absorptions-, letztere durch Anfangs- und Endzustand des Emissionsprozesses bestimmt sei, was zur Folge hat, daß erstere nur von der eingestrahlten Frequenz und dem Anfangszustand m, letztere nur von der ausgestrahlten Frequenz und dem Endzustand n abhängen darf. Infolgedessen nimmt dann (1a) die Form an:

$$dW_{mn} = \varrho(\nu)\, b_{mr} \{a_{rn}(\nu') + b_{rn}(\nu')\, \varrho'(\nu')\}\, d\nu\, d\Omega\, dt. \tag{1b}$$

(Hierbei ist der instabile Zustand r durch m und ν oder auch durch n und ν' bereits festgelegt.)

Es wird nun

$$\Phi_{mn}(\nu, \nu') = b_{mr}(\nu)\, a_{rn}(\nu') = \frac{8\pi\nu'^3}{c^3} b_{mr}(\nu)\, b_{rn}(\nu'). \tag{4}$$

* Bei Einstein und Ehrenfest fehlt noch die Spezifizierung der Elementarbereiche. Über deren Wahl vgl. Dirac, l. c.

Beachten wir noch, daß $g_m b_{mr} = g_r b_{rm}$, so nimmt die Funktion f die spezielle Gestalt an:

$$\left.\begin{aligned} f(m, n, \nu, \nu') &= \frac{8\pi}{c^3} g_m b_{mr}(\nu) b_{rn}(\nu') = \varphi(m, \nu) \cdot \varphi(n, \nu'), \\ f(n, m, \nu', \nu) &= \frac{8\pi}{c^3} g_n b_{nr}(\nu') b_{rm}(\nu) \\ &= \frac{8\pi}{c^3} g_m b_{rn}(\nu') b_{mr}(\nu) = \varphi(n, \nu') \cdot \varphi(m, \nu), \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

wobei φ eine zunächst vollkommen willkürliche Funktion bedeutet, die durch die speziellen Eigenschaften des materiellen Systems bestimmt ist. Für Streuprozesse erster Art [$m = n$, $\nu = \nu'$, vgl. die Bemerkung zu (2)] wird (5)

$$f = \{\varphi(m, \nu)\}^2. \quad (5\,a)$$

Andererseits wird nach (3) für die genannten Prozesse $f(m, \nu)$ ebenfalls vollkommen willkürlich. Es bedeutet daher für den Fall der gewöhnlichen Streuung (1 b) keine Spezialisierung des Ansatzes (1). Hingegen stellt für Streuprozesse zweiter Art Gleichung (4) bzw. (5) eine wesentliche Spezialisierung der allgemeinen Lösung (3) der Funktionalgleichung (2) dar. Vom physikalischen Standpunkt bedeutet dies, daß die Zerlegung in Teilprozesse für den Fall der modifizierten Streuung einer speziellen Hypothese über die Art des Elementarprozesses oder die Eigenschaften des beteiligten materiellen Systems äquivalent ist. Ob diese berechtigt ist, vermag allein die Erfahrung zu entscheiden.

Um einen Vergleich mit der Erfahrung zu ermöglichen, gehen wir zunächst zu den pro Zeiteinheit in bestimmter Richtung gestreuten Energien über:

$$\left.\begin{aligned} E_{mn}(\nu, \nu') &= N_m h \nu' \Phi_{mn}(\nu, \nu') \varrho(\nu) \left\{1 + \frac{c^3}{8\pi \nu'^3} \varrho'(\nu')\right\} \\ &= \frac{N_m}{g_m} h \nu'^4 \varphi(m, \nu) \cdot \varphi(n, \nu'), \\ E_{mm}(\nu) &= N_m h \nu \varrho(\nu) \Phi_{mm}(\nu) \left\{1 + \frac{c^3}{8\pi \nu'^3} \varrho'(\nu')\right\} \\ &= \frac{N_m}{g_m} h \nu^4 (\varphi(m, \nu))^2. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Nun können wir in zweierlei Weise vorgehen. Entweder wir knüpfen an den thermodynamischen Zusammenhang an, der gestreute Energie und Brechungsindex verbindet*; dann zeigt sich, daß die Größen $\varphi(m, \nu)$,

* A. Einstein, Ann. d. Phys. **33**, 1275, 1910.

$\varphi(n, \nu')$ den Refraktionsäquivalenten $R_m(\nu)$, $R_n(\nu')$ im Zustaud m bzw. n proportional werden. Aus (2) und (5) folgt dann

$$g_m \Phi_{mn}(\nu, \nu') = c R_m(\nu) R_n(\nu'). \tag{7a}$$

Oder wir drücken Φ_{mn} mit Hilfe von (2) und (4) durch Φ_{mm} und Φ_{nn} aus, dann wird

$$g_m \Phi_{mn}(\nu, \nu') = \sqrt{\frac{\nu'^3}{\nu^3} g_m \Phi_{mm} \cdot g_n \Phi_{nn}}. \tag{7b}$$

Diese beiden (identischen) Ausdrücke lassen sich an der Erfahrung prüfen, da sie die Intensität der modifizierten Streustrahlung durch die Refraktionsäquivalente im Anfangs- und Endzustand, bzw. durch die Intensität der unmodifizierten Streustrahlung in diesen Zuständen darstellen. Vergleichen wir sie zunächst mit der Kramers-Heisenbergschen Formel* (was z. B. durch Einsetzen für R bzw. für Φ_{mm}, Φ_{nn} geschehen kann), so zeigt sich, daß (7) mit dieser nicht identisch ist. Insbesondere führt (7) zu anderen Auswahlregeln für den Ramaneffekt. Da die aus der Kramers-Heisenbergschen Formel hervorgehenden Auswahlregeln durch die Versuche von Wood und Rasetti eine weitgehende Bestätigung erfahren haben, so kann man (7) als durch die Erfahrung widerlegt ansehen.

Hieraus ist somit zu schließen, daß die Zerlegung des Elementarprozesses der Streuung in einfache absorptions- und emissionsähnliche Prozesse auf Streuprozesse zweiter Art nicht auszudehnen ist.

§ 2. Im Zusammenhang mit den Überlegungen des vorigen Paragraphen soll nun ein spezieller Fall besprochen werden, der vom experimentellen Gesichtspunkt wichtig ist: das Intensitätsverhältnis von stokesschen und antistokesschen Ramanlinien. Die Frage ist bereits von verschiedenen Autoren diskutiert worden. Während Raman** unter der Annahme, daß den mit der Aussendung der Linien verbundenen Prozessen gleiche Wahrscheinlichkeit zukommt, für das Intensitätsverhältnis $e^{-\frac{h\nu_{mn}}{kT}}$ findet, gelangen Landsberg und Leontowitsch*** unter der gleichen Annahme zu dem Ausdruck $\frac{1}{2e^{\frac{h\nu_{mn}}{kT}}}$ — 1. Carrelli****

* ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925.
** Proc. Roy. Soc. **122**, 23, 1928.
*** ZS. f. Phys. **53**, 439, 1929.
**** Rend. Lincei (6) **8**, 155, 1928.

erhält aus der Quantenmechanik hierfür $\left(\frac{N_m}{N_n}\right)^2$, Ornstein und Rekveld* aus einer Gleichgewichtsbetrachtung $\frac{\nu + \nu_{mn}}{\nu - \nu_{mn}} e^{-\frac{h\nu_{mn}}{kT}}$. Da alle genannten Ableitungen Bedenken unterliegen**, andererseits nunmehr in der Arbeit der letztgenannten Autoren quantitative Intensitätsmessungen vorliegen, scheint es von Interesse, die Frage hier zu behandeln.

Zunächst ist zur Annahme von Raman folgendes zu bemerken: Sei der durch die eingestrahlte Frequenz ν hervorgerufene Übergang $m \to n$ mit der Aussendung einer antistokesschen Linie $\nu + \nu_{mn}$ verbunden (welcher Prozeß im folgenden durch I. bezeichnet werde), so ist klar, daß der hierzu inverse Prozeß keineswegs mit der Ausstrahlung der entsprechenden stokesschen Linie $\nu - \nu_{mn}$ verknüpft ist. Vielmehr ist der zu I. inverse Prozeß jener, bei dem ein Lichtquant der Frequenz $\nu + \nu_{mn}$, mit Richtung und Polarisation*** des bei I. austretenden Quants, durch einen Übergang $n \to m$ in ein Quant der Frequenz ν, mit Richtung und Polarisation des bei I. eintretenden Quants, verwandelt wird. Auf Grund von Gleichgewichtsbetrachtungen läßt sich zunächst nur eine Aussage über das I.-V. der durch die definierten Prozesse angeregten Ramanlinien $\nu + \nu_{mn}$ und ν machen. Der Versuch ist so angestellt zu denken, daß wir zunächst mit der Frequenz ν bestrahlen und die Intensität der Ramanlinie $\nu + \nu_{mn}$ messen, sodann mit $\nu + \nu_{mn}$ bestrahlen und die Intensität der Ramanlinie ν messen. (Die eigentlich noch vorzunehmende Vertauschung von Beobachtungs- und Bestrahlungsrichtung erweist sich, wie eine nähere Analyse ergibt, infolge der regellosen Ver-

---

* ZS. f. Phys., im Erscheinen.

** Die beiden ersten werden im Text diskutiert, die Arbeit von Carrelli will nur die Größenordnung geben, Ornstein und Rekveld endlich gelangen zwar auf Grund des Wienschen Gesetzes ebenfalls zu Gleichung (62), lösen diese aber statt durch die allgemeine Funktion (3) durch eine spezielle, die dem Ansatz $f = \frac{1}{\nu^3 \nu'^3}$ entsprechen würde. Da dieser Ansatz zu einer Proportionalität der gewöhnlichen Streustrahlung mit $1/\nu^2$ führt, kann ihm überdies, wie Verfasser meinen möchte, eine physikalische Bedeutung auch für irgendeinen Grenzfall nicht zukommen.

*** Über den Begriff „polarisiertes Lichtquant" vgl. z. B. P. Jordan, ZS. f Phys. **44**, 292, 1927. Die Überlegungen des vorigen Abschnitts sind der Einfachheit halber ohne Spezifizierung der Polarisationsrichtungen durchgeführt. Diese läßt sich leicht vornehmen; anstatt in Details zu gehen, bemerken wir bloß, daß f allgemein als Funktion aller Variablen aufzufassen ist, die den Zustand vor dem Prozeß bestimmen, und dann der Bedingung genügen muß, unverändert zu bleiben, wenn die Werte sämtlicher Variablen vor dem Prozeß durch deren Werte nach dem Prozeß ersetzt werden.

teilung der Molekülachsen als überflüssig.) Unter diesen Bedingungen wird das I.-V., bezogen auf gleiche eingestrahlte Energie, nach (2) und (6):

$$\frac{\frac{1}{c\nu} E_{mn}(\nu, \nu')}{\frac{1}{c(\nu')} E'_{nm}(\nu', \nu)} = \frac{N_m}{N_n} \frac{\nu' \Phi_{mn}(\nu, \nu')}{\nu \Phi_{nm}(\nu' \nu)} = \frac{N_m}{N_n} \frac{\nu'^4 g_n}{\nu^4 g_m} = \frac{\nu'^4}{\nu^4} e^{-\frac{h\nu_{mn}}{kT}}. \quad (8)$$

Das Intensitätsverhältnis von antistokesscher und stokesscher Linie hingegen, die der gleichen anregenden Frequenz zugeordnet sind, kann durch allgemeine Überlegungen nicht mehr bestimmt werden, da hierzu die Kenntnis der Frequenzabhängigkeit der Größe Φ nötig ist. Alles, was sich aber hierüber aus Gleichgewichtsbetrachtungen aussagen läßt, steckt in Gleichung (3).

Wir wollen daher die Bestimmung des I.-V. im folgenden nach der Quantenmechanik vornehmen.

§ 3. Setzen wir $\nu_{mn} < \nu$ voraus, so geben die Übergänge $m \rightleftarrows n$ nur zu Streustrahlung der Frequenzen $\nu + \nu_{mn}$, $\nu - \nu_{mn}$ Anlaß. Ihre Intensität berechnet sich zu*

$$\left.\begin{aligned} q_{+1\,mn}(\nu) &= \frac{E}{2h} \sum_j \left(\frac{q_{mj} x_{jn}}{\nu_{jn} + \nu} + \frac{x_{mj} q_{jn}}{\nu_{jm} - \nu} \right) e^{2\pi i (\nu + \nu_{mn}) t}, \\ q_{+1\,nm}(\nu) &= \frac{E}{2h} \sum_j \left(\frac{q_{nj} x_{jm}}{\nu_{jm} + \nu} + \frac{x_{nj} q_{jm}}{\nu_{jn} - \nu} \right) e^{2\pi i (\nu - \nu_{mn}) t}. \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Die x_{kj} bzw. q_{kj} sind die gewöhnlichen Matrixelemente in der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes bzw. in der Polarisationsrichtung, in der beobachtet wird. Die gestreute Energie hängt mit den q_{+1} in bekannter Weise durch

$$E'_{mn}(\nu) = (\nu + \nu_{mn})^4 \cdot \frac{64 e^2 \pi^4}{c^3} \{ |x_{+1\,mn}|^2 + |y_{+1\,mn}|^2 + |z_{+1\,mn}|^2 \}$$

zusammen.

Zunächst stellen wir fest, daß (9) der allgemeinen Bedingung (3) genügt. Denn ersetzen wir m durch n, ν durch ν' und umgekehrt, und

---

* A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925. Wegen der Schreibweise in der hier benutzten quantenmechanischen Form vgl. z. B. M. Born, Probleme der Atomdynamik; für die physikalische Diskussion der Formel sei auch auf eine im Erscheinen begriffene Arbeit von Manneback verwiesen. (Ich bin Herrn Prof. Manneback für Mitteilung und Besprechung seiner Ergebnisse zu Dank verpflichtet.)

erhält aus der Quantenmechanik hierfür $\left(\frac{N_m}{N_n}\right)^2$, Ornstein und Rekveld* aus einer Gleichgewichtsbetrachtung $\frac{\nu + \nu_{mn}}{\nu - \nu_{mn}} e^{-\frac{h\nu_{mn}}{kT}}$. Da alle genannten Ableitungen Bedenken unterliegen**, andererseits nunmehr in der Arbeit der letztgenannten Autoren quantitative Intensitätsmessungen vorliegen, scheint es von Interesse, die Frage hier zu behandeln.

Zunächst ist zur Annahme von Raman folgendes zu bemerken: Sei der durch die eingestrahlte Frequenz ν hervorgerufene Übergang $m \to n$ mit der Aussendung einer antistokesschen Linie $\nu + \nu_{mn}$ verbunden (welcher Prozeß im folgenden durch I. bezeichnet werde), so ist klar, daß der hierzu inverse Prozeß keineswegs mit der Ausstrahlung der entsprechenden stokesschen Linie $\nu - \nu_{mn}$ verknüpft ist. Vielmehr ist der zu I. inverse Prozeß jener, bei dem ein Lichtquant der Frequenz $\nu + \nu_{mn}$, mit Richtung und Polarisation*** des bei I. austretenden Quants, durch einen Übergang $n \to m$ in ein Quant der Frequenz ν, mit Richtung und Polarisation des bei I. eintretenden Quants, verwandelt wird. Auf Grund von Gleichgewichtsbetrachtungen läßt sich zunächst nur eine Aussage über das I.-V. der durch die definierten Prozesse angeregten Ramanlinien $\nu + \nu_{mn}$ und ν machen. Der Versuch ist so angestellt zu denken, daß wir zunächst mit der Frequenz ν bestrahlen und die Intensität der Ramanlinie $\nu + \nu_{mn}$ messen, sodann mit $\nu + \nu_{mn}$ bestrahlen und die Intensität der Ramanlinie ν messen. (Die eigentlich noch vorzunehmende Vertauschung von Beobachtungs- und Bestrahlungsrichtung erweist sich, wie eine nähere Analyse ergibt, infolge der regellosen Ver-

---

* ZS. f. Phys., im Erscheinen.

** Die beiden ersten werden im Text diskutiert, die Arbeit von Carrelli will nur die Größenordnung geben, Ornstein und Rekveld endlich gelangen zwar auf Grund des Wienschen Gesetzes ebenfalls zu Gleichung (62), lösen diese aber statt durch die allgemeine Funktion (3) durch eine spezielle, die dem Ansatz $f = \frac{1}{\nu^3 \nu'^3}$ entsprechen würde. Da dieser Ansatz zu einer Proportionalität der gewöhnlichen Streustrahlung mit $1/\nu^2$ führt, kann ihm überdies, wie Verfasser meinen möchte, eine physikalische Bedeutung auch für irgendeinen Grenzfall nicht zukommen.

*** Über den Begriff „polarisiertes Lichtquant" vgl. z. B. P. Jordan, ZS. f Phys. **44**, 292, 1927. Die Überlegungen des vorigen Abschnitts sind der Einfachheit halber ohne Spezifizierung der Polarisationsrichtungen durchgeführt. Diese läßt sich leicht vornehmen; anstatt in Details zu gehen, bemerken wir bloß, daß f allgemein als Funktion aller Variablen aufzufassen ist, die den Zustand vor dem Prozeß bestimmen, und dann der Bedingung genügen muß, unverändert zu bleiben, wenn die Werte sämtlicher Variablen vor dem Prozeß durch deren Werte nach dem Prozeß ersetzt werden.

teilung der Molekülachsen als überflüssig.) Unter diesen Bedingungen wird das I.-V., bezogen auf gleiche eingestrahlte Energie, nach (2) und (6):

$$\frac{\frac{1}{c\nu} E_{mn}(\nu, \nu')}{\frac{1}{c(\nu')} E_{nm}(\nu', \nu)} = \frac{N_m}{N_n} \frac{\nu' \Phi_{mn}(\nu, \nu')}{\nu \Phi_{nm}(\nu' \nu)} = \frac{N_m}{N_n} \frac{\nu'^4 g_n}{\nu^4 g_m} = \frac{\nu'^4}{\nu^4} e^{-\frac{h\nu_{mn}}{kT}}. \quad (8)$$

Das Intensitätsverhältnis von antistokesscher und stokesscher Linie hingegen, die der gleichen anregenden Frequenz zugeordnet sind, kann durch allgemeine Überlegungen nicht mehr bestimmt werden, da hierzu die Kenntnis der Frequenzabhängigkeit der Größe Φ nötig ist. Alles, was sich aber hierüber aus Gleichgewichtsbetrachtungen aussagen läßt, steckt in Gleichung (3).

Wir wollen daher die Bestimmung des I.-V. im folgenden nach der Quantenmechanik vornehmen.

§ 3. Setzen wir $\nu_{mn} < \nu$ voraus, so geben die Übergänge $m \rightleftarrows n$ nur zu Streustrahlung der Frequenzen $\nu + \nu_{mn}$, $\nu - \nu_{mn}$ Anlaß. Ihre Intensität berechnet sich zu*

$$\left.\begin{aligned} q_{+1\,mn}(\nu) &= \frac{E}{2h} \sum_j \left(\frac{q_{mj} x_{jn}}{\nu_{jn} + \nu} + \frac{x_{mj} q_{jn}}{\nu_{jm} - \nu} \right) e^{2\pi i (\nu + \nu_{mn}) t}, \\ q_{+1\,nm}(\nu) &= \frac{E}{2h} \sum_j \left(\frac{q_{nj} x_{jm}}{\nu_{jm} + \nu} + \frac{x_{nj} q_{jm}}{\nu_{jn} - \nu} \right) e^{2\pi i (\nu - \nu_{mn}) t}. \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Die x_{kj} bzw. q_{kj} sind die gewöhnlichen Matrixelemente in der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes bzw. in der Polarisationsrichtung, in der beobachtet wird. Die gestreute Energie hängt mit den q_{+1} in bekannter Weise durch

$$E_{mn}(\nu) = (\nu + \nu_{mn})^4 \cdot \frac{64 e^2 \pi^4}{c^3} \{ |x_{+1\,mn}|^2 + |y_{+1\,mn}|^2 + |z_{+1\,mn}|^2 \}$$

zusammen.

Zunächst stellen wir fest, daß (9) der allgemeinen Bedingung (3) genügt. Denn ersetzen wir m durch n, ν durch ν' und umgekehrt, und

---

* A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925. Wegen der Schreibweise in der hier benutzten quantenmechanischen Form vgl. z. B. M. Born, Probleme der Atomdynamik; für die physikalische Diskussion der Formel sei auch auf eine im Erscheinen begriffene Arbeit von Manneback verwiesen. (Ich bin Herrn Prof. Manneback für Mitteilung und Besprechung seiner Ergebnisse zu Dank verpflichtet.)

vertauschen wir gleichzeitig Bestrahlungs- und Beobachtungsrichtung, so bleibt der Absolutwert von (9) unverändert. Hieraus folgt sofort die Gültigkeit von (8).

Für die weitere Betrachtung setzen wir das Molekül zunächst als isotrop voraus, dann ist x durch q zu ersetzen und (9) wird

$$\left| q_{+1\,m\,n}(\nu) \right| = \frac{E}{2h} \left| \sum_j q_{m\,j}\, q_{j\,n} \frac{(\nu_{j\,m} + \nu_{j\,n})}{(\nu_{j\,n} + \nu)(\nu_{j\,m} - \nu)} \right|,$$

und wir erhalten identisch mit (8):

$$\frac{J_{m\,n}(\nu)}{J_{n\,m}(\nu')} = \frac{\nu'^4}{\nu^4} \frac{|q_{m\,n}(\nu)|^2}{|q_{n\,m}(\nu')|^2} \cdot \frac{N_m}{N_n} = \frac{\nu'^4}{\nu^4} e^{-\frac{h\nu_{m\,n}}{kT}}. \tag{8a}$$

Da (9) für nichtentartete Zustände gilt, ist hier $g_m = g_n$ zu setzen und daher $\frac{N_m}{N_n} = e^{-\frac{h\nu_{m\,n}}{kT}}$. Man erkennt jedoch leicht, daß auch für den entarteten Fall (8a) mit (8) übereinstimmt. Denn denkt man sich die Entartung aufgehoben und summiert über die einzelnen Teilzustände (die durch die Indizes m', n' bezeichnet seien), so ist, unter Beachtung, daß $|q_{1\,m\,n}^{m'\,n'}(\nu)| = |q_{1\,n\,m}^{n'\,m'}(\nu')|$

$$\frac{J_{m\,n}(\nu)}{J_{n\,m}(\nu')} = \frac{N_m \nu'^4}{N_n \nu^4} \frac{|q_{1\,m\,n}(\nu)|^2}{|q_{1\,n\,m}(\nu')|^2}$$

$$= \frac{\nu'^4}{\nu^4} \frac{\sum_{m',n'} \frac{N_m}{g_m} |q_{1\,m\,n}^{m'\,n'}(\nu)|^2}{\sum_{m',n'} \frac{N_n}{g_n} |q_{1\,n\,m}^{n'\,m'}(\nu')|^2} = \frac{\nu'^4}{\nu^4} \cdot \frac{N_m g_n}{N_n g_m} \frac{\sum_{m',n'} |q_{1\,m\,n}^{m'\,n'}(\nu)|^2}{\sum_{m'n'} |q_{1\,m\,n}^{m'\,n'}(\nu)|^2}$$

$$= \frac{\nu'^4}{\nu^4} e^{-\frac{h\nu_{m\,n}}{kT}} \quad (\nu' = \nu + \nu_{m\,n}).$$

Nunmehr gehen wir zur Berechnung des I.-V. $\frac{J_{m\,n}(\nu)}{J_{n\,m}(\nu)}$ von antistokesscher und stokesscher Linie der Frequenzen $\nu + \nu_{m\,n}$ und $\nu - \nu_{m\,n}$ über. Hierfür ist die Größe $\frac{|q_{1\,m\,n}(\nu)|}{|q_{1\,n\,m}(\nu)|}$ charakteristisch.

Setzen wir voraus

$$\left.\begin{aligned} \nu_{m\,n}^2 &\ll (\nu_{j\,n} + \nu)^2, \\ \nu_{m\,n}^2 &\ll (\nu_{j\,n} - \nu)^2, \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

was für die gewöhnlichen Versuchsbedingungen stets zutrifft, so wird

$$\left.\begin{aligned}\frac{|q_{+1\,m\,n}(\nu)|}{|q_{+1\,n\,m}(\nu)|} &= \frac{\left|\sum_j q_{mj}\,q_{jn}\,\frac{\nu_{jm}+\nu_{jn}}{\nu_{jn}^2-\nu^2}\left(1+\frac{\nu_{mn}}{\nu_{jn}-\nu}\right)\right|}{\left|\sum_j q_{nj}\,q_{jm}\,\frac{\nu_{jm}+\nu_{jn}}{\nu_{jn}^2-\nu^2}\left(1+\frac{\nu_{mn}}{\nu_{jn}+\nu}\right)\right|}\\ &= 1+2\,\nu\,\nu_{mn}\,\frac{\left|\sum_j \frac{\nu_{jm}+\nu_{jn}}{(\nu_{jn}^2-\nu^2)^2}\,q_{mj}\,q_{jn}\right|}{\left|\sum_j \frac{\nu_{jm}+\nu_{jn}}{\nu_{jn}^2-\nu^2}\,q_{mj}\,q_{jn}\right|}.\end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Ist der Einfluß einer Eigenfrequenz ν_{jn} überwiegend, so geht dies in

$$\frac{|q_{+1\,m\,n}(\nu)|}{|q_{+1\,n\,m}(\nu)|} = 1+\frac{2\,\nu\,\nu_{mn}}{\nu_{jn}^2-\nu^2}$$

über und das I.-V. wird

$$\frac{J_{m\,n}(\nu)}{J_{n\,m}(\nu)} = \left(\frac{\nu+\nu_{mn}}{\nu-\nu_{mn}}\right)^4\left(1+\frac{4\,\nu\,\nu_{mn}}{\nu_{jn}^2-\nu^2}\right)e^{-\frac{h\nu_{mn}}{kT}}. \quad (12)$$

Aus Formel (12) und auch allgemein aus (11) ersehen wir folgendes: Das I.-V. antistokes/stokes hängt, außer von der Zahl der Moleküle in den Zuständen m und n, noch ab von der anregenden Frequenz ν, der Ultrarotfrequenz ν_{mn}, den Absorptionsfrequenzen ν_{jn} sowie den Übergangswahrscheinlichkeiten q_{jn}, q_{jm}, welch letztere indes in (12) herausfallen. Es ist darzustellen als Produkt aus einem ν^4-Faktor, einem Boltzmannfaktor und dem Quadrat des Ausdrucks (11). Dieses ist größer oder kleiner als Eins, je nachdem der Einfluß der Absorptionsfrequenzen im Ultraviolett ($\nu_{jn}>\nu$) oder im Ultrarot ($\nu_{jn}<\nu$) überwiegt. Liegt, wie gewöhnlich, die anregende Frequenz im Blauen oder Violetten, so ist der erste Fall realisiert.

Zur Ausdehnung der Formeln auf den anisotropen Fall ist (9) über alle Richtungen zu mitteln und dann analog vorzugehen wie bei Herleitung von (11) und (12). Hierauf soll in einer folgenden Arbeit, die sich mit dem Depolarisationsgrad der Ramanlinien befaßt, eingegangen werden; in jener Näherung indes, mit der die Frequenzabhängigkeit des Polarisationsgrades vernachlässigt werden kann (experimentell wurde eine solche Abhängigkeit im ganzen untersuchten Frequenzgebiet bisher nicht gefunden)*, ergibt sich hierbei nichts Neues.

---

* C. V. Raman, l. c., P. Pringsheim, B. Rosen und A. Carrelli, ZS f. Phys. **51**, 515, 1928.

Zum Vergleich der Formeln mit der Erfahrung beschränken wir uns auf die Messungen von Ornstein und Rekveld* an CCl_4. Die Absorptionsstellen dieser Substanz sind nicht genau gemessen, sie liegen ziemlich weit im Ultraviolett. Setzen wir $\nu_{jn} = 40\,000$ (Wellenz./cm)**, so wird für die durch Hg 4047 angeregte Ramanlinie 458 der Faktor, von $e^{-\frac{h\nu_{mn}}{kT}}$ in (12) ungefähr 1,20, der ν^4-Faktor allein 1,15, während Ornstein und Rekveld aus ihren Messungen den Schluß ziehen, daß das I.-V. innerhalb ihrer Meßgenauigkeit durch den Boltzmannfaktor dargestellt wird. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß wegen des überwiegenden Einflusses der Exponentialfunktion die Genauigkeit, mit der ein zusätzlicher Faktor gemessen werden kann, gering ist; indes könnten hier Messungen bei höheren Temperaturen bald Aufklärung bringen. Noch vorteilhafter wäre es, eine Substanz zu untersuchen, deren Absorption im nahen Ultraviolett liegt.

Zum Schluß sei noch eine Bemerkung über die Frequenzabhängigkeit des Ramaneffekts gestattet. Aus dem Ausdruck [vgl. (9):]

$$|q_{+1\,mn}(\nu)| = \left| \sum_j \left\{ q_{mj} q_{jn} \frac{\nu_{jm} + \nu_{jn}}{\nu_{jn}^2 - \nu^2} \left(1 + \frac{\nu_{mn}}{\nu_{jn} - \nu} \right) \right\} \right|$$

ist ohne weiteres ersichtlich, daß die Summenglieder mit $\nu_{jn} > \nu$ mit wachsender Frequenz zu-, die Glieder mit $\nu_{jn} < \nu$ dagegen abnehmen. Je nach dem Überwiegen der ersteren oder letzteren geht die Intensität daher stärker oder schwächer als mit $(\nu + \nu_{mn})^4$ ein. [Dies ist auch der Grund für das diskutierte Verhalten von (11).] Wegen des weit größeren Einflusses der Absorptionsstellen im Ultraviolett dürfte dies eine befriedigende theoretische Erklärung für die qualitativen Beobachtungen von Raman* und Landsberg und Leontowitsch* darstellen, wonach die Intensität der Ramanlinien mit wachsender anregender Wellenlänge schneller abfällt als die der gewöhnlichen Streustrahlung.

Ich möchte es an dieser Stelle nicht unterlassen, Herrn Professor L. S. Ornstein für die liebenswürdige Aufnahme in seinem Institut sowie für die Mitteilung der Resultate der zitierten Arbeit auf das herzlichste zu danken.

Utrecht, Physisch Laboratorium der Rijksuniversiteit, Septbr. 1929.

* l. c.

** Vgl. Gillam und Morton, Proc. Roy. Soc. **129**, 609, 1929.

Die spektrale Verteilung und die mittlere Wellenlänge der Ra-γ-Strahlen.

Von D. Skobelzyn, zurzeit in Paris.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. September 1929.)

Als Fortsetzung eines im Jahre 1927 erschienenen Berichtes ist die Verteilung der $H\varrho_{max}$-Werte der 567 in der Wilsonkammer beobachteten Comptonelektronen angegeben. (Die 454 Strahlenbahnen sind von einem durch 3,5 mm Blei gefilterten Ra-γ-Strahlenbündel erzeugt worden, die 113 anderen gehören zu einer Serie mit 11,3 mm starkem Bleifilter durchgeführter Beobachtungen.) Es wird gezeigt, daß die auf Grund der ermittelten statistischen Verteilung nach der Theorie von Klein und Nishina berechneten Streukoeffizienten den experimentell gefundenen innerhalb der möglichen Meßfehler gleich sind, die nach den Dirac-Gordonschen und Comptonschen Theorien berechneten dagegen um bzw. 34 und 39% davon verschieden sind. Auf der Basis der Theorie von Klein-Nishina werden die spektrale Verteilung, die effektive Wellenlänge und die mittlere Energie eines Quantums der Ra $B+C$- und der Ra C-γ-Strahlung gefolgert und der Vergleich mit dem photoelektrisch ermittelten Spektrum durchgeführt. Die bei stärkerer Filterung beobachtete Verteilung wird mit der berechneten verglichen und in voller Übereinstimmung gefunden.

Die Frage nach der mittleren Wellenlänge und spektralen Verteilung der γ-Strahlen kann nicht getrennt von dem Problem der Auffindung des in diesem Spektralgebiet gültigen Absorptionsgesetzes betrachtet werden.

Die erste rohe Abschätzung der mittleren γ-Wellenlänge war durch die Anwendung des von dem Röntgengebiet aus extrapolierten Absorptionsgesetzes gewonnen. Später wurde auch ein Versuch gemacht, die Spektralverteilung auf Grund der Absorptionsverhältnisse und der Comptonschen Streutheorie mehr im einzelnen zu verfolgen. Obgleich die auf der Comptontheorie fußende Auswertung der Wellenlänge aus dem Schwächungskoeffizienten der Größenordnung nach zu nicht zu falschen Ergebnissen geführt hat, so ergab doch der nähere Vergleich mit den direkten spektroskopischen Angaben (die Geschwindigkeitsmessung an sekundären Elektronen), daß die in oben angedeuteter Weise gewonnenen mittleren Wellenlängenwerte etwa um eine Oktave von den photoelektrisch ermittelten verschieden ausfallen können. Wie jetzt feststeht, ist diese Diskrepanz dem Versagen des vermuteten Absorptionsgesetzes zuzuschreiben, und bis zum letzten Jahre blieb die Frage nach dem für die härteste Strahlung gültigen Absorptionsgesetz offen.

Die Prüfung der dazugehörenden theoretischen Ansätze ist von fundamentaler Bedeutung, da auf diesem Wege wichtige, die Grundlagen der Strahlungstheorie betreffende Scheidungen möglich zu sein scheinen.

Wenn zuerst versucht wurde, auf Grund der Absorptionsmessung auf die Größe der Wellenlänge zu schließen, so ist zurzeit die Frage in umgekehrter Richtung zu verfolgen, nämlich von den Angaben über Wellenlängenwerte ausgehend den Schwächungskoeffizienten zu berechnen und mit dem experimentellen Befunde zu vergleichen.

Eine wesentliche im Wege stehende Schwierigkeit hängt damit zusammen, daß keine zu dem betrachteten Spektralgebiet gehörenden monochromatischen Strahlungsquellen zur Verfügung stehen. Die Berechnung des Absorptionskoeffizienten ist auf Grund der bekannten Intensitätsverteilung in dem mehr oder weniger inhomogenen Strahlenkomplex durchzuführen. Für die Auswertung dieser Intensitätsverteilung aus den Angaben der spektroskopischen Methoden ist aber seinerseits die Kenntnis des die Absorptionsverhältnisse bestimmenden Gesetzes unentbehrlich. Will man für die Intensitätsschätzung die Angaben der üblichen Methode der photoelektrischen Wellenlängenmessung benutzen, so wird das Endergebnis wesentlich von dem angenommenen Gesetz der photoelektrischen Absorption abhängig, und die Prüfung des prinzipiell wichtigeren, für härteste Strahlung allein in Betracht kommenden Comptonschen Gliedes der Absorptionsformel kann dann nicht unabhängig von den entsprechenden sehr unsicheren, die Photoabsorption betreffenden Ansätzen durchgeführt werden.

Für die einwandfreie und von irgendwelchen willkürlichen Annahmen unabhängige Prüfung des betrachteten Streuabsorptionsgesetzes würde eine experimentelle Methode von prinzipieller Bedeutung sein, welche dies Gesetz als einzige Basis für das verwendete Rechnungsverfahren voraussetzt. Eine solche Methode, welche auch den Vorteil hat, sehr direkte Intensitätsangaben zu liefern, ist von dem Verfasser im Jahre 1927* in dieser Zeitschrift beschrieben worden.

Die Intensitätsverteilung und der Absorptionskoeffizient der Ra-γ-Strahlen Es hat sich nämlich als möglich erwiesen, die Wilsonsche Nebelkammer zu verwenden, um die unmittelbare Registrierung der einzelnen im Nebelraum in einem vorgeschriebenen Winkelbereich zerstreuten Quanten des untersuchten Strahlenbündels durchzuführen. Die Ausmessung der durch das magnetische Feld gekrümmten Rückstoßstrahlenbahnen ergibt die Strahlengeschwindigkeit, welche auf Grund der Debye-Comptonschen Energieimpulsgleichung die Frequenz des zer-

* D. Skobelzyn, ZS. f. Phys. **43**, 354, 1927.

streuten Quantums bestimmt. Die Statistik der betreffenden Nebelbahnen ergibt unmittelbar die spektrale Verteilung der zerstreuten Strahlung.

Auf Grund des Streuabsorptionsansatzes kann dann die primäre Intensitätsverteilung ermittelt werden, indem der entsprechende Umrechnungsfaktor als Funktion der Wellenlänge (bzw. der Elektronengeschwindigkeit) berechnet wird. Die Kenntnis dieser Intensitätsverteilung genügt aber, um auf Grund desselben in umgekehrter Richtung verwendeten Absorptionsansatzes den Schwächungskoeffizienten für die untersuchte Strahlung zu berechnen. Diese Berechnung wird von irgendwelchen fremden Annahmen unabhängig. Als eine Prüfung der Gültigkeit des ganzen Verfahrens und der gewonnenen Spektralverteilung ist dann zu fordern, daß der in solcher Weise berechnete Streuabsorptionskoeffizient mit dem Ergebnis der Absorptionsmessung übereinstimmt. Die früheren Formeln, wie die Comptonsche und Breit-Dirac-Gordonsche, genügen dieser Prüfung nicht.

Im letzten Jahre ist es aber Klein und Nishina* gelungen, eine neue, auf den Diracschen Gleichungen des Elektrons fußende Lösung des Streuproblems zu gewinnen, deren Folgerungen in diesem und in anderen Fällen zu merkwürdigen Übereinstimmungen mit dem experimentellen Befunde führen. Es hat den Anschein, als ob diesmal von der Theorie eine viel sicherere Grundlage für die Entscheidung der betrachteten Intensitätsfragen gewonnen wurde und daß zurzeit viel weiter gehende, als dies im Jahre 1927 möglich war, die spektrale Verteilung betreffende Aufschlüsse berechtigt sind. Andererseits hat auch der Umfang des statistischen Beobachtungsmaterials sich etwas vergrößert, so daß auch in dieser Hinsicht jetzt viel genauere Aussagen möglich geworden sind. Der Zweck dieser Notiz, welche als Ergänzung des früher publizierten Artikels betrachtet werden soll, ist es, die damals angedeuteten Schlußfolgerungen auf Grund der zurzeit zur Verfügung stehenden Daten etwas weiter zu führen.

Bezüglich der experimentellen Anordnung und Meßmethode sei auf den früher erschienenen Bericht verwiesen.

Zwecks Übersichtlichkeit ist die Verteilung der zurzeit gewonnenen $H\varrho_{max}$-Werte** in folgendem Diagramm (Fig. 1) graphisch dargestellt. Die ausgezogene Begrenzungslinie repräsentiert die Verteilung der 454 Einzelfälle, welche von einer Serie mit 3,5 mm*** starkem Bleifilter

* O. Klein und Y. Nishina, ZS. f. Phys. **52**, 853, 1929.

** Vgl. l. c. S. 366.

*** In dem zitierten Bericht ist fälschlicherweise 3 mm angegeben worden.

durchgeführten Beobachtungen geliefert sind. Durch die punktiert angedeutete Linie ist außerdem die Verteilung angegeben, welche entsteht, wenn zu diesen 454 Strahlenbahnen noch die 113 anderen, von einem durch 11,3 mm Blei gefilterten γ-Bündel erzeugten Bahnen hinzugefügt werden. Das Diagramm unterscheidet sich von dem früheren, etwa 160 $H\varrho$-Werte darstellenden Diagramm* nur insoweit, als jetzt auch für das Gebiet der langsameren Strahlen kleinere Geschwindigkeitsintervalle gewählt sind (indem die früher benutzten Intervalle der logarithmischen

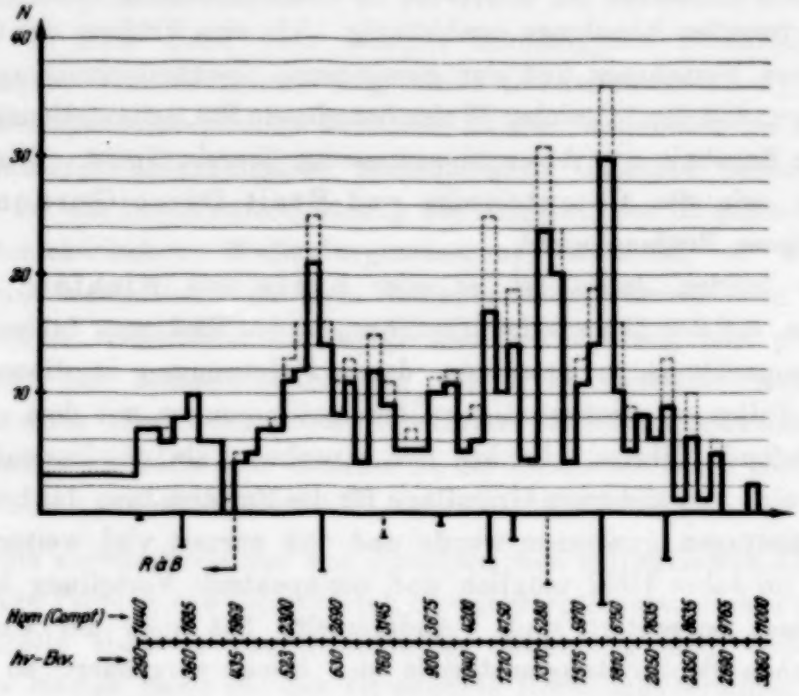


Fig. 1.

$H\varrho$-Werteskale halbiert sind). Das Diagramm gibt die Häufigkeitswerte an, welche einer für das ganze Geschwindigkeitsgebiet gleichgewählten Einheitsstrecke der Abszissenachse* (etwa 4 % des $H\varrho$-Wertes) entsprechen. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle, wo das gewählte Teilintervall dieser Einheit gleich ist**, sind die von der Ordinatenachse des Diagramms abzulesenden Häufigkeitswerte mit den Zahlen der tatsächlich in entsprechenden Intervallen beobachteten Elektronenbahnen identisch.

---

* l. c. S. 368.

** Das ist für alle $H\varrho$-Intervalle der Fall, mit Ausnahme der folgenden drei: $H\varrho_m < 1440$; $3676 < H\varrho_m < 3876$; $4950 < H\varrho_m < 5280$.

Die $H\varrho_{max}$-Werte der wichtigsten photoelektrisch ermittelten γ-Linien sind, wie auch früher, auf dem Diagramm angegeben*.

Wenn nach der Beziehung der in dem Diagramm dargestellten Häufigkeitsverteilung zu der primären Spektralverteilung gefragt wird, so ist zu berücksichtigen, daß immer nur solche Strahlen ausgewählt wurden, deren Emissionswinkel $\vartheta < 20^0$ gefunden war. Für die Auswertung der ursprünglichen Intensitätsverteilung ist also die Wellenlängenabhängigkeit des Streufaktors für diese speziell gewählte Winkelzone zu betrachten. Nach den Angaben der Theorie von Klein-Nishina ergibt sich aber, daß die auf ein Quant der primären Strahlung bezogene Wahrscheinlichkeit eines Streuaktes gerade für das gewählte Winkelintervall in dem betrachteten Spektralgebiet von der Frequenz praktisch unabhängig ist (indem die mit der Verkleinerung der Wellenlänge parallelgehende Verringerung des Streukoeffizienten durch die Vorwärtsverschiebung der Richtungsverteilung gerade kompensiert wird). Dank der zufälligerweise glücklichen Auswahl des Winkelgebietes sind also (nach Klein-Nishina) die Zahlen der beobachteten Elektronen den Häufigkeitswerten für entsprechende Intervalle des primären Spektrums direkt proportional anzunehmen.

Im folgenden wird darauf verzichtet, den Verlauf der Intensitätskurve im einzelnen zu betrachten. Einige dieser feinere Details betreffenden Schlußfolgerungen scheinen zwar schon jetzt berechtigt zu sein, können aber doch von den statistischen Schwankungen beeinflußt sein. Es ist außerdem eine neue Serie von Beobachtungen vorgesehen, welche unter günstigeren Bedingungen durchgeführt und hoffentlich genauere Meßergebnisse liefern wird, so daß es zweckmäßiger scheint, die Besprechung der diesbezüglichen Fragen zurückzustellen.

Weiter unten werden solche auf Grund der zurzeit zur Verfügung stehenden Statistik ermittelten Zahlergebnisse hervorgehoben, welche von den Messungsfehlern sowie auch von den statistischen Schwankungen nicht merklich oder praktisch auch gar nicht beeinflußt sein können.

Bevor wir die oben angedeutete Berechnung des Absorptionskoeffizienten durchführen, ist noch klarzustellen, was unter dem Begriff der Intensität der Strahlung verstanden wird, und in welcher Beziehung zu dieser Größe die Angabe des bei den Absorptionsversuchen verwendeten Meßinstrumentes stehen kann.

* Die betreffenden Streckenlängen sind den weiter unten (Tabelle 2) angeführten Intensitäten proportional. In den Fällen, wo die Intensitätsdaten unbestimmt sind, sind die entsprechenden Linienwerte punktiert angegeben.

Die Frage nach der Wellenlängenabhängigkeit des „Empfindlichkeitsfaktors" des letzteren kann für die strengere Durchführung des Vergleichs wesentlich sein. Diese Abhängigkeit kann auf Grund des vorausgesetzten Streuabsorptionsgesetzes in dem Falle genügend genau berücksichtigt werden, wo ein aus leichtem Metall gebautes Meßinstrument verwendet wird. Der Ionisationsstrom ist in diesem Falle der in dem Ionisationsraum absorbierten primären Strahlenenergie der betreffenden Wellenlänge proportional anzunehmen*.

Wenn also nach der effektiven für den beobachteten Effekt (bei der Ionisationsmethode) maßgebenden Intensitätsverteilung gefragt wird, so ist ein Faktor einzuführen, der als Funktion der Wellenlänge angibt, welcher Teil der gesamten zu dem betreffenden Spektralintervall gehörenden Energie in dem Meßinstrument absorbiert wird. In dem betrachteten Falle ist dieser Faktor dem „wahren Streuabsorptionskoeffizienten" σ_A** proportional zu setzen.

Wenn also zu dem gegebenen Spektralintervall N Quanten gehören, so ist das entsprechende statistische Gewicht gleich $Nh\nu\sigma_A$ zu setzen.

Der für den ganzen Strahlenkomplex berechnete „totale Streukoeffizient" σ_T ergibt sich als die „mathematische Erwartung" der Größe σ_T gleich

$$\bar{\sigma}_T = \frac{\Sigma N h \nu \sigma_A \sigma_T}{\Sigma N h \nu \sigma_A}.$$

Der nach dieser Formel unter Zugrundelegung der aus dem Diagramm zu entnehmenden Zahlen N für die durch 3,5 mm Blei + 2 mm dicke Glaswand der Nebelkammer gefilterte Strahlung berechnete totale Streukoeffizient beträgt für Aluminium***

$$\bar{\sigma}_T = 0{,}155\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

---

* Der Ionisationseffekt wird hauptsächlich von den in den Wänden der Ionisationskammer ausgelösten Elektronen erzeugt; auf die Stärke der Wände kommt es in diesem Falle (der aus leichtem Metall konstruierten Kammer) nicht an, in dem Maße, in welchem der Photoeffekt vernachlässigt und die Absorption der sekundären korpuskularen Strahlen als proportional der Konzentration der absorbierenden Elektronen angenommen werden kann. Etwas komplizierter können die Verhältnisse im Falle einer Bleikammer ausfallen.

** Welcher sich nach dem Ansatz von Klein-Nishina für das betrachtete Spektralgebiet als sehr wenig wellenlängenempfindlich ergibt.

*** Der klassische Wert des Streukoeffizienten ist für Aluminium gleich $0{,}522\,\mathrm{cm}^{-1}$ angenommen.

Die entsprechende „effektive Wellenlänge", d. h. die Wellenlänge einer solchen monochromatischen Strahlung, welcher dieser Absorptionskoeffizient zukommt, ist:

$$\bar{\lambda} = 0{,}0106 \text{ Å}.$$

Wie oben erwähnt, wurde bei der durchgeführten Berechnung angenommen, daß die Intensität der beobachteten Rückstoßstrahlung (entsprechend der Winkelzone $\vartheta = 0—20^0$) der primären Intensität direkt proportional ist. Wenn man die Winkelzone anders auswählt und z. B. nur solche Bahnen berücksichtigt, deren Rückstoßwinkel $\vartheta < 10^0$ ist, so ist, um zu den primären Intensitäten überzugehen, ein Faktor einzuführen, welcher von 1 bis 0,6 (für die betrachteten Frequenzen) variiert. Der in diesem Falle berechnete Wert $\bar{\sigma}_T$ ergibt sich gleich $0{,}156\,\text{cm}^{-1}$.

Daß der gewonnene Wert von den statistischen Fehlern (sowie auch von den Messungsfehlern) in weitem Maße unabhängig ist, kann man aus Tabelle 1 ersehen. In dieser Tabelle sind die Ergebnisse von vier unabhängigen, die gleiche Zahl der einzelnen Fälle umfassenden Teilserien für größere Intervalle (als in dem Diagramm) angegeben.

Tabelle 1.

$h\nu$ in Ekv	$\overline{h\nu}$	$\overline{S_A h\nu}$	$\overline{\sigma_T S_A h\nu}$	$\bar{\lambda}_{\text{eff}}$ in Å	n_1	n_2	n_3	n_4	N
160— 435	330*	344**	91,5	0,036	17	17	18	22	**74**
435— 855	615	627	130	0,0198	35	34	33	31	**133**
855—1300	1090	1044	167	0,0114	24	23	18	23	**88**
1300—1880	1580	1405	183	0,0076	28	31	36	23	**118**
1880—3000	2320	1760	186	0,0054	10	9	8	14	**41**

$$\bar{\sigma}_T = \frac{\Sigma\,\overline{\sigma_T S_A h\nu}\, n}{\Sigma\,\overline{S_A h\nu}\, n} = \begin{cases} 0{,}1550 & (1) \\ 0{,}1549 & (2) \\ 0{,}1546 & (3) \\ 0{,}1548 & (4) \end{cases}$$

Die dritte und vierte der vertikalen Reihen geben die mittleren (nach dem Diagramm der Fig. 1) für entsprechende Intervalle berechneten Werte der Größen $S_A h\nu$ und $\sigma_T S_A h\nu$ (der Faktor S_A ist dem wahren Streuabsorptionskoeffizienten σ_A proportional und so gewählt, daß sein Betrag im mittleren $h\nu$-Gebiet [bei etwa 900 kV] gleich Eins wird). In der fünften Spalte sind die entsprechenden mittleren „effektiven" Wellenlängen angeführt. Die nächsten vier Reihen geben die Zahlen der beob-

* Nach dem Verteilungsdiagramm ermittelt.

** Berechnet für die betreffende Filterdicke nach den Angaben von Ellis.

achteten Elektronen (n) für vier verschiedene in chronologischer Ordnung aufgeführte Teilserien gesondert an. In der letzten Kolonne sind ihre Summen angegeben. Die Zahlen dieser letzten Reihe sind genügend groß, um von den statistischen Fehlern nicht zu stark beeinflußt zu sein (nämlich bis zu etwa 10%, was die ersten vier Zahlenwerte anbetrifft). Diese Zahlen (N) bestimmen die relativen Intensitäten der untersuchten γ-Strahlen entsprechend den in erster Reihe angegebenen Energieintervallen.

Die für verschiedene Serien gesondert berechneten $\overline{\overline{\sigma_T}}$-Werte sind unten angegeben.

Die oben dargelegte Berechnung ist schon früher von L. H. Gray* auf Grund des von dem Verfasser der Cambridger Konferenz (über β- und γ-Strahlenprobleme) im Juli 1928 vorgetragenen Beobachtungsmaterials durchgeführt worden.

Aus einer von Gray mitgeteilten Zusammenstellung der verschiedenen Experimentalangaben** ist zu entnehmen, daß der „mittlere" der verwendeten Filterung (welche etwa 3,9 mm Blei äquivalent ist) entsprechende Wert des Absorptionskoeffizienten*** in Aluminium 0,159 cm^{-1} beträgt****, also äußerst nahe dem oben berechneten liegt. Was die noch vorhandene Diskrepanz anbetrifft, so muß bemerkt werden, daß eine nähere Übereinstimmung der Zahlenwerte jedenfalls nicht gefordert werden kann†.

---

* L. H. Gray, Proc. Roy. Soc. **122**, 666, 1929.

** Dies Material ist dem Verfasser von L. H. Gray liebenswürdigerweise brieflich mitgeteilt worden.

*** Die Photoabsorption kommt bei Aluminium nicht in Betracht.

**** Dieser Wert liegt den Messungsresultaten von K. W. F. Kohlrausch am nächsten.

† Der genaueren Durchführung der Absorptionsmessung stehen verschiedene Schwierigkeiten im Wege. Daß die Methodik nicht völlig einwandfrei ist und daß die Ergebnisse von den besonderen Bedingungen der verwendeten Experimentalanordnung etwas abhängen können, ist daraus ersichtlich, daß die Befunde der verschiedenen Forscher merklich verschieden sind. Die Messungen von J. P. Gray und Cave z. B. führen in dem betrachteten Falle zu einem Zahlenwert ($\sigma_T = 0{,}151$ bei 4,5 mm Bleifilter), zitiert nach L. H. Gray, welcher etwas unter dem oben berechneten liegt. Das oben angewandte Verfahren, um die Wellenlängenabhängigkeit des Empfindlichkeitsfaktors des Meßinstrumentes abzuschätzen, ist nur für ideale, in Wirklichkeit näherungsweise realisierte Bedingungen gültig, und es ist schwer zu beurteilen, in welchem Maße das Meßergebnis von diesem Umstande abhängen kann. Es ist auch zu bemerken, daß die vom Verfasser angewandte Anordnung in einer Hinsicht von den üblichen, bei den Absorptionsversuchen benutzten verschieden ist, indem nämlich ein äußerst schmales γ-Bündel verwendet war (vgl. l. c. **1**, 358, Fig. 1 und Seite 371 die Fußnote). Die Breite der Bleiplatte war für die überwiegende Mehrzahl der Beobachtungen gleich 5 mm.

Die folgende Tabelle gibt den Vergleich der oben angeführten Zahlenwerte mit den Werten $\overline{\sigma_T}$, welche gewonnen werden, wenn das ganze Verfahren auf Grund der Dirac-Gordonschen und Comptonschen Formeln durchgeführt wird.

Beobachtet	Berechnet nach		
	Klein-Nishina	Dirac-Gordon	Compton
0,159*	0,155	0,105	0,097

Daß die für den betrachteten Fall gefundene, sehr befriedigende Übereinstimmung der nach Klein-Nishina theoretisch berechneten und der gemessenen Zahlenwerte nicht zufällig ist, scheint das Resultat des Vergleiches mit anderen, leider nicht mehrzahligen Experimentalangaben zu zeigen.

Es ist in erster Reihe noch das weiter unten angeführte Ergebnis der Berechnung für die durch 11,7 mm Blei gefilterten Ra γ-Strahlen zu erwähnen. Eine vollkommene Übereinstimmung findet nach Gray** auch im Falle Th C'' sowie der sehr stark gefilterten Ra C-γ-Strahlen statt***.

Ein starkes Argument zugunsten des betrachteten theoretischen Streuintensitätsansatzes liefert auch die Richtungsverteilung der untersuchten Rückstoßstrahlung, über deren Ermittlung in Nature**** berichtet wurde.

---

* Für die Berechnung wurden die folgenden Formeln benutzt.

Nach Compton:

$$\sigma_T = \frac{\sigma_0}{1+2\alpha},$$

$$\sigma_A = \frac{\sigma_0\,\alpha}{(1+2\alpha)^2}.$$

Nach Dirac-Gordon:

$$\sigma_T = \frac{3}{4}\sigma_0\,\frac{1+\alpha}{\alpha^2}\left[\frac{2(1+\alpha)}{1+2\alpha} - \frac{1}{\alpha}\log(1+2\alpha)\right],$$

$$\sigma_A = 3\,\sigma_0\left[\frac{2\alpha^3+10\alpha^2+11\alpha+3}{4\alpha^2(1+2\alpha)^2} - \frac{2\alpha+3}{8\alpha^3}\log(1+2\alpha)\right].$$

Nach Klein-Nishina:

$$\sigma_T = \frac{3}{4}\sigma_0\left\{\frac{1+\alpha}{\alpha^2}\left[\frac{2(1+\alpha)}{1+2\alpha} - \frac{1}{\alpha}\log(1+2\alpha)\right] + \frac{1}{2\alpha}\log(1+2\alpha) - \frac{1+3\alpha}{(1+2\alpha)^2}\right\},$$

$$\sigma_A = 3\,\sigma_0\left[\frac{\alpha^2-2\alpha-3}{8\alpha^3}\log(1+2\alpha) - \frac{10\alpha^4-51\alpha^3-93\alpha^2-51\alpha-9}{12\alpha^2(1+2\alpha)^3}\right].$$

σ_0 = klassischer Wert des Streukoeffizienten; $\alpha = \frac{h\nu}{mc^2}$.

** L. H. Gray, l. c., S. 666.

*** Die Messungen von K. W. F. Kohlrausch.

**** D. Skobelzyn, Nature **123**, 411, 1929.

Diese letzte Untersuchung hat freilich eigentümliche Besonderheiten der Erscheinung zum Vorschein gebracht, welche vom theoretischen Standpunkt nicht vorauszusehen waren (und über welche in einer ausführlicheren Mitteilung berichtet wird), so daß sicher noch wesentliche von der Theorie nicht berücksichtigte Komplikationen vorliegen. Die in der oben erwähnten Notiz angeführten Koinzidenzen der für fünf Winkelintervalle berechneten und beobachteten Häufigkeitswerte geben jedoch eine starke Stütze für das vermutete Gesetz, und es ist kaum daran zu zweifeln, daß das oben dargelegte Verfahren, welches eine direkte Ermittlung der relativen Intensitätswerte im γ-Strahlenspektrum ermöglicht, im wesentlichen zu richtigen Ergebnissen führt.

Die mittlere Energie eines Quantums der Ra-γ-Strahlen. Wenn weiter nach den absoluten Intensitätswerten gefragt wird, so müssen die absoluten, die γ-Strahlausbeute bestimmenden Größen in Kauf genommen werden — nämlich die Zahl der pro zerfallendes Atom ausgestrahlten Quanten und die entsprechende Energiegröße. Die Kenntnis dieser Größen ist für die Beantwortung der die Energiebilanz bei radioaktiver Ausstrahlung betreffenden Fragen von großer Bedeutung.

Die experimentelle Ermittlung dieser Zahlenwerte begegnet aber sehr wesentlichen Schwierigkeiten, und die Genauigkeit der zurzeit zur Verfügung stehenden Meßergebnisse kann wohl bezweifelt werden.

Wenn betreffs zwei erwähnter getrennt betrachteter Größen auf Grund der dargelegten Befunde keine Aussagen möglich sind, so ist doch ihr Verhältnis, die mittlere Energie eines einzigen γ-Strahlenquantums durch den Schwerpunkt der über der Energieskale eingetragenen Häufigkeitsverteilung der beobachteten Rückstoßstrahlen genau bestimmt.

Für die vier in der Tabelle 1 angegebenen Teilserien ergeben sich, wenn man mit größeren $h\nu$-Intervallen dieser Tabelle rechnet und die Zahlen der zweiten Kolonne benutzt, die folgenden Werte:

Nr. d. Teilserien	$\overline{h\nu}$ in kV
1	1059
2	1065
3	1073
4	1063
Im Mittel:	1065 kV

Wenn man dieselbe Berechnung unter Zugrundelegung für das Winkelintervall $0 < \vartheta < 10^0$ bekannter Häufigkeitswerte durchführt, so erhält man die Zahl 1050 kV.

In dem Maße, in welchem die theoretische Grundlage als gesichert angesehen werden kann, ist zu vermuten, daß diese Zahl bis auf die zu erwartenden statistischen Fehler, d. h. bis auf höchstens 2 bis 3 % genau ist.

Die Messungsfehler kommen nicht in Betracht*.

Will man dieselbe Größe für die ungefilterte Strahlung berechnen, so wird das Endresultat von den Annahmen über die photoelektrische (für Ra B-Strahlen wesentliche) Absorption etwas abhängen. Wenn man diese Absorption nach dem Ansatz $\frac{\mu}{\varrho} = 1{,}32 \cdot 10^{-2}\, \lambda^{2{,}92} \frac{Z^4}{A}$ berücksichtigt**, so

* Was die Möglichkeit der systematischen Fehler anbetrifft, so könnte vielleicht noch der Einwand gemacht werden, daß die „Empfindlichkeit" der Wilsonkammer für verschieden schnelle β-Strahlen verschieden sein könnte. Das ist aber sicher nicht der Fall, wenn der Expansionsapparat befriedigend funktioniert und die Möglichkeit der Aufnahme der einzelnen Nebeltröpfchen realisiert ist. Außerdem ändert sich auch das Ionisierungsvermögen der untersuchten β-Strahlen im Bereich des betrachteten Spektralgebietes nicht wesentlich, da dieses Ionisierungsvermögen umgekehrt proportional dem Quadrate der Strahlgeschwindigkeit anzunehmen ist und da es sich um solche β-Strahlen handelt, welche der Grenzgeschwindigkeit sehr nahe sind. Das Resultat des Vergleiches der berechneten Absorptionskoeffizienten mit direkten Meßangaben spricht auch gegen die betrachtete Vermutung. Die detaillierte Untersuchung der Richtungsverteilung, über welche in einem anderen Artikel berichtet wird, kann zu einer Vermutung Anlaß geben, daß durch die Auswahl der Bahnen (welche der Forderung $\vartheta < 20^0$ zu genügen hat) gewisse Fehler, von welchen das betrachtete Resultat beeinflußt wird, eingeführt werden können. Daß aber in dieser Weise keine beträchtlichen systematischen Fehler erzeugt werden, scheint dadurch bestätigt zu sein, daß die auf Grund der ermittelten Spektralverteilung berechnete Richtungsverteilung (im Bereiche $0^0 < \vartheta < 90^0$) keine wesentliche systematische Abweichung von der experimentell gewonnenen zeigt (vgl. Nat. l. c.). Auch der Vergleich der Ergebnisse für zwei verschiedene Winkelintervalle ($0 < \vartheta < 10^0$ und $0 < \vartheta < 20^0$) scheint dasselbe zu zeigen. Es ist auch zu bemerken, daß der betrachtete Zahlenwert von den Annahmen über das Streuabsorptionsgesetz in gewissen (sonst zurzeit feststehenden) Grenzen nicht allzu beträchtlich abhängt. Die Dirac-Gordonsche und die Comptonsche Formel ergeben die folgenden Zahlen: $\overline{h\nu}_{\text{Ra B + C}} = 1250$ (Dirac-Gordon) und 1220 kV (Compton) (für gefilterte Strahlung).

** S. J. Allen, Phys. Rev. **27**, 266, 1926. Die in dieser Weise für Ra B-γ-Strahlen berechneten μ-Werte scheinen in nicht schlechter Übereinstimmung mit den Angaben von F. P. Slater (Phil. Mag. **44**, 304, 1922) zu sein, welcher eine direkte Abschätzung des betreffenden Absorptionskoeffizienten auf Grund der Untersuchung des anfänglichen Anstieges der γ-Aktivität der Emanationspräparate gewonnen hat. Als Grenzwert des Absorptionskoeffizienten für Ra B-Strahlung bei sehr starker Filterung ergibt sich nämlich nach Slater $\mu_{\text{Pb}} = 2{,}7\, c^{-1}$. Dieser Wert fällt mit dem, wie oben im Texte angeführt, für die stärkste Ra B-Linie ($h\nu = 354$ kV) berechneten zusammen. Auf Grund der von Ellis angegebenen Spektralverteilung hätte man freilich infolge der Existenz von zwei schwachen, härteren Ra B-Linien etwas kleinere Werte des Absorptionskoeffizienten erwarten sollen. Die Ergebnisse von Slater sind durch neuere Beobachtungen von Frau Irène Joliot-Curie (C. R. **188**, 64, 1929) bestätigt worden, welcher ich auch den Hinweis auf die zitierte Arbeit verdanke.

ergibt sich für die ungefilterte Ra B + C γ-Strahlung $\overline{h\nu}_{\text{Ra B + C}} = 854$ kV (berechnet nach dem Verteilungsdiagramm).

Die Bestimmung der Zahl der von einem zerfallenden Atom emittierten Quanten ist, wie bekannt, von Kovarik (Geigersche Zähler) und der entsprechenden Energiegröße von Ellis (Wärmeeffekt) durchgeführt worden. Für die Energiegröße eines einzigen Quantums folgt nach diesen Daten:

$$\overline{h\nu}_{\text{Ra B + C}} = \frac{E_{\text{Ra B + C}}}{N_{\text{Ra B + C}}} = \frac{1840}{2{,}14} = 860 \text{ kV}$$

(beobachtet nach Kovarik und Ellis).

Die vollkommene Übereinstimmung der beiden Schätzungen kann wohl zufällig sein, da die beiden in dem letzten Falle zugrunde gelegten Zahlen mit größeren Fehlern behaftet sein können.

Da das betrachtete Verhältnis durch die Nebelkammeruntersuchung als mit großer Genauigkeit festgestellt angesehen werden kann, so werden die beiden gesuchten Größen genau bekannt, sobald es einmal gelingen wird, die Messung der einen von ihnen einwandfrei durchzuführen.

Es ist noch nach der Verteilung der beobachteten $H\varrho$-Werte zwischen den Ra B und Ra C zu fragen. Es liegt nahe, das Gebiet $H\varrho_{\max} < 1970$* (vgl. das Diagramm) den Ra B Strahlen zuzuschreiben.

Das Verhältnis der Zahl der von Ra B und Ra C emittierten Quanten ergibt sich dann gleich**:

$$\frac{N_{\text{Ra B}}}{N_{\text{Ra C}}} = 0{,}51.$$

---

* Bei diesen und der oben durchgeführten Berechnung ist angenommen worden, daß der mittlere Wert des Faktors $e^{\mu} \cdot {}^{0{,}39}$ für das betrachtete Gebiet der $H\varrho$-Werte gleich 3,6 ist. Dieser Wert entspricht dem oben verwandten Absorptionsansatz, wenn man für das Ra B-γ-Spektrum die von Ellis gefundene Verteilung annimmt. Der mittlere $h\nu$-Wert für das betrachtete Gebiet (das erste $h\nu$-Intervall der Tabelle 1) ergibt sich nach dieser Verteilung gleich 340 kV. Nach unserem Verteilungsdiagramm findet man für dasselbe Gebiet $h\nu = 330$ kV.

** Würde man die Grenze des Ra B-Gebietes entsprechend dem photoelektrischen Spektrum auswählen, nämlich etwa gleich 490 kV, so ergibt sich das betrachtete Verhältnis

$$\frac{N_{\text{Ra B}}}{N_{\text{Ra C}}} = 0{,}57.$$

Diese Zahl kann als die obere Grenze für das gesuchte Verhältnis betrachtet werden. Die angeführte Schätzung ist von dem angenommenen Gesetz der photoelektrischen Absorption wesentlich abhängig.

Daraus folgt weiter

$$\overline{h\nu}_{\mathrm{Ra\,C}} = 1125 \text{ kV (für ungefilterte Strahlung)}$$

und

$$\frac{E_{\mathrm{Ra\,B}}}{E_{\mathrm{Ra\,C}}} = 0{,}15^{*}.$$

(Es ist $\overline{h\nu}_{\mathrm{Ra\,B}}$ für ungefilterte Strahlung gleich 328 kV angenommen.)

Aus bestimmten Annahmen über den radioaktiven Zerfall ist nach L. Meitner zu folgern, daß die bei jedem Zerfallsakt ausgestrahlte γ-Energie der maximalen Grenzenergie des beobachteten γ-Strahlenspektrums (also im Falle des RaC etwa 3000 kV) gleich zu setzen ist. Ist diese Auffassung richtig**, so folgt aus der Forderung und dem oben angeführten Werte der mittleren elementaren γ-Energie die Zahl der von einem zerfallenden Atom des RaC im Mittel emittierten Quanten etwa gleich 2,7, indem nach Kovarik 1,63 anzunehmen ist***.

Vergleich mit der photoelektrisch ermittelten Spektralverteilung. Außer den oben dargelegten summarischen Resultaten sind auch einige die feinere Struktur des Spektrums betreffenden quantitativen Aussagen möglich, obschon sie zurzeit wegen des noch ungenügenden Umfangs der durchgeführten Statistik nicht sehr genau sein können und als nur provisorisch angesehen werden müssen.

Es kann versucht werden, den Vergleich der gewonnenen direkten Intensitätsangaben mit den das photoelektrische β-Linienspektrum betreffenden Daten durchzuführen.

Die photometrische Auswertung der Intensitätsverteilung in dem β-Linienspektrum begegnet verschiedenen Schwierigkeiten.

Was das sogenannte „natürliche“ Spektrum anbetrifft, so ist dies Problem in der letzten Zeit von Ellis und seinen Mitarbeitern als Resultat einer Reihe von Arbeiten gelöst worden. Im Falle der „Fremderregung“ scheint aber bis jetzt die genauere quantitative Schätzung für die Hauptlinien des RaC-Spektrums unmöglich zu sein, so daß die Ermittlung der Intensitätsverhältnisse in der primären Strahlung auf die Angaben über das „natürliche“ Spektrum zu gründen ist. Eine prinzipielle Schwierig-

---

* Die oben zitierten Beobachtungen von Slater scheinen zu einem noch wesentlich höheren Wert des Verhältnisses $\frac{E_{\mathrm{RaB}}}{E_{\mathrm{RaC}}}$ zu führen.

** Nach einer kürzlich erschienenen Mitteilung von L. Meitner (Phys. ZS. **30**, 515, 1929) scheinen die dieser Auffassung zugrunde gelegten Hypothesen nicht mehr haltbar zu sein. Anmerkung bei der Korrektur.

*** Zitiert nach Ellis.

keit, welcher aber begegnet wird, sobald nach der Beziehung zwischen der primären Linienintensität und der Zahl der dazugehörenden sekundären Photoelektronen gefragt wird, hängt damit zusammen, daß der Mechanismus der Auslösung, der „innere Photoeffekt", von dem mehr oder weniger erforschten Mechanismus der gewöhnlichen photoelektrischen Auslösung dem Wesen nach völlig verschieden sein kann. Das Gesetz der Auslösung ist also nicht bekannt, und es ist a priori nicht berechtigt, es mit dem bekannten Gesetz der gewöhnlichen photoelektrischen Emission zu identifizieren. Im Jahre 1927 wurde von Ellis und Wooster* versucht, den Beweis durchzuführen, daß der „innere" Absorptionskoeffizient als Funktion der Wellenlänge in Analogie zu dem gewöhnlichen Photoeffekt in der Form $k\lambda^n$ gegeben ist. Durch spätere Ergebnisse ist aber dieser Befund nicht bestätigt worden, indem der Vergleich der „natürlichen" und „erregten" Spektren klar gezeigt hat (wie es nach Smekal vorauszusehen war), daß einigen und zwar wichtigeren Linien individuelle Beträge des inneren Umwandlungskoeffizienten zukommen, welche von den nach der oben angeführten (im Mittel auch näherungsweise gültigen) Formel berechneten wesentlich abweichen.

Die Frage nach der Wellenlängenabhängigkeit des inneren Absorptionskoeffizienten ist für die Lösung der betrachteten spektroskopischen Probleme von fundamentaler Bedeutung. Es scheint, daß der Vergleich der Ergebnisse der spektrographischen Untersuchung mit den hier dargelegten Resultaten diese Frage wesentlich klären kann. Auf Grund des zurzeit zur Verfügung stehenden Materials sind freilich nur einige mehr qualitative Anmerkungen möglich. Was die photoelektrisch ermittelten Intensitätsdaten anbetrifft, so muß man sich auch nur mit den provisorischen ungefähren Ergebnissen begnügen.

Die der folgenden Tabelle 2 zugrunde gelegten, nach den Angaben von Ellis berechneten Linienintensitätswerte sind einem unlängst erschienenen Bericht von Stoner** entnommen. Diese Intensitätsschätzung betrifft die wichtigeren Linien des RaB + C-Spektrums (7 des RaB und 7 von RaC). Es ist nicht zu bezweifeln, daß ein merklicher Anteil der gesamten γ-Energie außerhalb dieses Spektrums verteilt ist. Eine genügend starke Linie, welche in diese Tabelle nicht aufgenommen ist, war z. B. von Thibaud*** (bei 770 kV) im Falle der Fremderregung beobachtet

* C. D. Ellis und W. A. Wooster, Proc. Cambr. Phil. Soc. **23**, 717, 1927.

** E. C. Stoner, Phil. Mag. **7**, 841, 1929.

*** J. Thibaud, Ann. de phys. **5**, 73, 1926. Vgl. auch M. Frilley, C. R. **186**, 137, 1928.

worden (scheint auch durch unser Diagramm deutlich gezeigt zu sein). Es ist auch zu betonen, daß die Nebelkammeruntersuchung die Existenz einiger sehr harter, außerhalb der von Ellis angegebenen Grenze liegenden Linien außer Zweifel gestellt hat [es ist der entsprechende punktiert angedeutete Teil der Begrenzungslinie des Diagramms (Fig. 1) zu berücksichtigen].

Es ist keineswegs ausgeschlossen, daß auch in anderen Spektralbereichen wesentliche zusätzliche Energiebeträge anzunehmen sind. Für das Gebiet der stärksten Ra C-Linien ($H\varrho_m > 3500$) scheint der Verlauf der Häufigkeitskurve im wesentlichen den entsprechenden Linien des Ellisschen Spektrums zu entsprechen. In dem Bereich $2000 < H\varrho_m < 3500$ dagegen ist sicher die Anwesenheit einer fremden, dem Ellisschen Spektrum überlagerten Strahlung zu vermuten. In der den Vergleich der beiden Verteilungen angebenden Tabelle 2 ist dies Gebiet deswegen ausgeschlossen. Es sind fünf Intervalle betrachtet, welche zu der bestimmten Liniengruppen, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, in Beziehung gesetzt sind. Das erste entspricht den stärkeren Ba B-Linien. Das Bereich ($3500 < H\varrho_m < 5050$) ist willkürfrei den drei entsprechenden Linien zuzuschreiben. Was die einzelnen stärksten Linien anbetrifft, so sind entsprechende jeder Linie zugeordnete Intervalle so gewählt, daß alle solche und nur solche $H\varrho_m$-Werte berücksichtigt werden, welche um nicht mehr als 8% von dem $H\varrho_m$-Wert der Linie entfernt sind. (Dieser Betrag von 8% des $H\varrho_m$-Wertes kann als die praktische Meßfehlergrenze angesehen werden.)

Tabelle 2. Entsprechende Linienwerte.

$H\varrho_{max}$-Intervall	$H\varrho_{max}$	$h\nu$ (kV)	N	p_E	p_w	$\frac{p_E}{p_w}$
900— 1970	Ra B		74	1	1	1
1970— 3500	2610	610	133	—	—	—
3500— 5050	3790	938	88	1,96	1,19	1,65
	4440	1130				
	4875	1243				
5050— 5900	5470	1426	50	(1,64)	0,68	(2,42)
5900— 6120	—	—	7	—	—	—
6120— 7180	6650	1780	60	2,06	0,81	2,64
7180— 7470	—	—	8	—	—	—
7470— 8700	8120	2210	20	1	0,27	3,7
8700—11000	—	—	13	—	—	—

Die vierte vertikale Reihe gibt die Zahlen (N) der beobachteten Elektronen an. Die fünfte enthält die relativen Gewichte (p_E), welche

den gewählten Spektralintervallen nach der Ellisschen Spektralverteilung (zitiert nach Stoner) zukommen, wenn man dem ersten Intervall den Wert Eins zuschreibt. (Bei der Berechnung dieser Werte ist die innere Absorption und die Filterung berücksichtigt.)

Die folgende Reihe gibt dieselben Gewichte nach dem Ergebnis der beschriebenen Wilsonkammeruntersuchung (p_w) an, und in der letzten ist das Verhältnis p_E/p_w angeführt.

Die der Berechnung zugrunde gelegten Intensitätswerte (nach Stoner) sind aus den entsprechenden, das β-Linienspektrum bestimmenden Meßangaben gewonnen, indem der „innere Absorptionskoeffizient" für alle Linien ausschließlich der einen (nämlich durch $h\nu = 1426$ kV bestimmten) gleich $k\lambda^{2,6}$ gesetzt war. Für die letzterwähnte Linie aber war dieser Umrechnungsfaktor dreimal kleiner angenommen*. (Der entsprechende Wert in der Tabelle ist in Klammern gesetzt.) Die Struktur des gewonnenen Häufigkeitsdiagramms (Fig. 1) sowie der systematische Gang der Zahlen in der letzten Kolonne der erwähnten Tabelle scheinen die Zuverlässigkeit der durchgeführten Zuordnung der einzelnen ausgewählten Bereiche zu den entsprechenden Linien zu bestätigen. Wenn die Grundlage der beschriebenen Methode (also der Ansatz von Klein-Nishina) als richtig und auch die Angaben über die Linienintensitätsverteilung in dem photoelektrischen β-Strahlenspektrum als endgültig festgestellt angesehen werden soll, so scheint der dargelegte Vergleich klar zu zeigen, daß der betrachtete Umrechnungsfaktor (der „innere Absorptionskoeffizient) bedeutend langsamer, als dies angenommen wurde, mit der Verkleinerung der Wellenlänge abnimmt**. Wenn bestimmtere Aussagen bis jetzt noch verfrüht sind, so kann man hoffen, daß im weiteren auf diesem Wege entscheidende Ergebnisse gewonnen werden können.

Nach dem oben Angeführten sind von Stoner die härteren Komponenten des γ-Strahlenspektrums wesentlich überschätzt worden. Man kann also erwarten, daß der auf Grund dieser Verteilung berechnete Streukoeffizient zu niedrig ausfallen wird. Und tatsächlich ergibt das oben be-

---

* Soweit mir bekannt ist, sind die für dies Spektralintervall ausnahmsweise gültigen Intensitätsangaben nach den Ergebnissen der im Cambridger Laboratorium durchgeführten Untersuchung noch nicht endgültig festgestellt.

** Um die vier letzten berechneten Werte an die beobachteten Zahlen anzulehnen, sollte man den Exponent der angenommenen Formel ($k\lambda^{2,6}$) bedeutend — um etwa eine Einheit — verkleinern. Die zu dem Gebiet der weicheren Strahlen gehörenden Werte würden aber dann zu klein ausfallen.

sprochene Verfahren in diesem Falle einen Wert, welcher niedriger liegt als der durch die direkte Messung gelieferte, nämlich $\bar{\sigma}_T = 0{,}143$ *.

Die Ergebnisse bei stärkerer Filterung. Es bleibt noch übrig, die bis jetzt noch nicht genügend zahlreichen Ergebnisse einer Serie der Beobachtungen zu erwähnen, welche mit einem 11,3 mm starken Bleifilter durchgeführt waren. Die in diesem Falle gewonnenen Zahlen gibt die Tabelle 3 an.

Wenn die statistische Verteilung für die frühere (3,9 mm Blei äquivalente) Filterung bekannt ist, so können die für stärker gefilterte Strahlung (11,7 mm Bleiäquivalent) zu erwartenden Gewichte auf Grund der Absorptionsformeln berechnet werden **.

Tabelle 3***.

$h\nu$ in EkV.	Beobachtet bei 3,9 mm Bleifilterung	Berechnet für 11,7 mm Bleifilter nach		Beobachtet im Falle 11,7 mm Bleifilterung
		Klein-Nishina	Compton	
160— 435	20,6	4	3,4	5
435— 855	31	26,4	25	25
855—1300	22,4	25,1	27,1	27
1300—1880	29,5	42	42	42
1880—3000	10,5	15,5	15,5	14

* Nach Stoner dagegen findet eine genaue Übereinstimmung statt, indem der nach Klein-Nishina berechnete Absorptionskoeffizient in Aluminium für ungefilterte Strahlung $0{,}332\ \sigma_0 = 0{,}174\ \mathrm{cm}^{-1}$ beträgt. Soweit ich sehe, kommt dies Ergebnis nur zufolge eines Mißverständnisses heraus, indem bei der Berechnung des Absorptionskoeffizienten der „Empfindlichkeitsfaktor" des Meßinstrumentes proportional dem „totalen Streukoeffizienten" (σ_T) angenommen wurde. Bei konsequent durchgeführter Berechnung dagegen ist dieser Faktor dem mit der Wellenlänge wenig variierenden „wahren Streuabsorptionskoeffizienten" (σ_A) proportional zu setzen. Für ungefilterte Strahlung gewinnt man dann $\bar{\sigma}_T = 0{,}153\ \mathrm{cm}^{-1}$ in Aluminium. Dies Beispiel scheint zu zeigen, daß für genaue Interpretation der Absorptionsversuche die Kenntnis des „Empfindlichkeitsfaktors" sowie auch die Auswahl des Meßinstrumentes wesentlich sein kann. Diesbezügliche Überlegungen von Stoner (welche auch in anderen Punkten bestritten werden können), beziehen sich auf den Fall, wo eine Bleikammer verwendet wurde und die Berechnung des Empfindlichkeitsfaktors etwas unbestimmt wird.

** Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, daß in diesem Falle die „effektive Wellenlänge" anders als in der Tabelle 1 bestimmt wird, da diesmal die Intensität proportional der Zahl der Quanten (nicht der Energie) gemeint ist. Praktisch kommt aber diese Differenz nur im Falle des letzten Energieintervalles der Tabelle 3 in Betracht, indem der Wert des σ_T für das erwähnte Intervall diesmal gleich 0,110 (anstatt 0,105 der Tabelle 1) zu setzen ist.

*** Die angeführten Häufigkeitswerte beziehen sich auf die gleiche gesamte Zahl der Fälle. Die Zahlen der ersten Reihe sind den entsprechenden Zahlen der letzten Reihe der Tabelle 1 proportional. In der letzten Spalte sind die Zahlen der tatsächlich beobachteten Elektronen angegeben.

Die photoelektrische Absorption ist wie oben angeführt berechnet*. Die Veränderung der Intensitätsverteilungskurve bei Vergrößerung der Filterdicke zu verfolgen, ist vielleicht von den möglichen der am nächsten liegende Weg, um das Absorptionsgesetz zu prüfen. Daß eine vollkommene Übereinstimmung mit der Erwartung statthat, kann als eine wesentliche Stütze betrachtet werden. Für den größeren Teil des untersuchten Geschwindigkeitsgebietes ist aber die erfolgte Änderung der Intensitätsverteilung nicht beträchtlich, und die Änderung nach drei verschiedenen Streuansätzen ist in weitem Maße analog (da nur die Absolutwerte des Streukoeffizienten nach den drei erwähnten Theorien wesentlich verschieden ausfallen, die betreffenden Funktionen innerhalb des betrachteten Spektralgebietes aber, von einer additiven Konstante abgesehen, nicht merklich verschieden sind). Für die möglichen direkten Scheidungen zwischen verschiedenen Streuansätzen ist also eine viel stärkere Filterung notwendig. Das Ergebnis der betrachteten Serie könnte als eine Bestätigung des die Photoabsorption bestimmenden Ansatzes angesehen werden, wenn freilich die Zahl der registrierten Fälle größer wäre.

Auf Grund der Tabelle 3 kann der Wert des diesem Grade der Filterung entsprechenden Absorptionskoeffizienten berechnet werden. Der Wert ergibt sich gleich 0,143 cm^{-1} (in Aluminium), was mit den Angaben der Absorptionsversuche in Übereinstimmung ist.

Paris, 18. September 1929.

---

* Der mittlere Wert des Faktors $e^{\mu \cdot 1{,}17}$ ist nämlich für das erste Intervall (Ra B-Strahlen) entsprechend dem Ansatz von Allen und den spektralen Angaben von Ellis berechnet und gleich 32 gesetzt.

Über die Absorptionsspektra von sechs weiteren Alkalihalogenidphosphoren mit Tl-Zusatz.

Von **Magdalene Forró**, zurzeit in Göttingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1929.)

Außer den in der Zusammenfassung genannten Tatsachen enthält die Arbeit noch das Absorptionsspektrum von reinem CsJ und Angaben über Vorzüge und Nachteile der zwischen Quarzglasplatten zusammengeschmolzenen dünnen Phosphorkristallschichten.

§ 1. Aufgabe. Unter den Alkalihalogenidphosphoren zeichnen sich die mit Tl-Zusatz hergestellten fast in jeder Hinsicht durch besonders einfache Verhältnisse aus. Das galt beispielsweise auch für die Lichtabsorption dieser Phosphore bei hohen Temperaturen, die ich kürzlich in zwei Arbeiten behandelt habe*. Es war daher ein glücklicher Griff, daß Hilsch in seiner Dissertation** gerade Tl-haltige Phosphore in größerer Zahl untersucht hat. Die Absorptionsspektra seiner sechs Tl-haltigen Phosphore zeigten eine überraschende Übereinstimmung in ihrem allgemeinen Aufbau. Auch ließen sie in aller Deutlichkeit einen entscheiden den Einfluß des Kristallgitteranions erkennen. Allerdings stimmten diese sechs Phosphore weitgehend in ihrem Gitteraufbau überein. Das Grundmaterial, also das Alkalihalogenid, war kubisch flächenzentriert. Die als Zusätze benutzten Substanzen, also z. B. TlCl, kristallisierten in reinem Zustande kubisch raumzentriert. Es blieb durchaus möglich, daß ein Wechsel des Gittertyps einer der beiden Komponenten zu erheblichen Änderungen des Absorptionsspektrums führt. Bei dieser Sachlage war die Herstellung und Untersuchung weiterer Tl-haltiger Alkalihalogenidphosphore erwünscht. Sie bilden den Inhalt der vorliegenden Mitteilung.

§ 2. Versuchsanordnung. Hilsch und Pohl*** haben vor Jahresfrist einen engen Zusammenhang zwischen den Absorptionsbanden der phosphoreszierenden Kristalle und den Dispersionselektronen der benutzten Zusätze aufgezeigt. In dieser Arbeit benutzen sie unter anderem ein Verfahren zur Herstellung von Alkalihalogenidphosphoren, das nur winzige Materialmengen und sehr wenig Zeit beansprucht. Sie schmolzen das Ausgangsmaterial zwischen Quarzglasplatten und gelangten so zu einheitlichen klaren kristallinen Phosphorschichten.

---

* M. Forró, ZS. f. Phys. **56**, 235, 534, 1929.

** R. Hilsch, ebenda **44**, 860, 1927.

*** R. Hilsch und R. W. Pohl, ebenda **48**, 384, 1928.

Für orientierende Versuche bewährt sich dies bequeme Verfahren vortrefflich. Ich habe auch die in dieser Arbeit beschriebenen Phosphore zunächst als dünne Schichten zwischen Quarzglasplatten angefertigt und durchgemessen. Trotzdem habe ich jedoch nach Möglichkeit für die endgültigen Meßreihen die Phosphore als große Einkristalle geringer Konzentration aus dem Schmelzfluß hergestellt und von ihnen Meßplatten geeigneter Dicke (0,2 bis 2 mm) abgespalten. Denn die zwischen Quarzplatten hergestellten Schichten haben einen kleinen, kürzlich von W. Koch* gefundenen Nachteil. Die kaum 0,001 mm betragenden Schichtdicken verlangen eine höhere Konzentration des dem Alkalihalogenid zugesetzten Tl-Halogenids. Durch höhere Konzentrationen werden jedoch die Absorptionsspektra der Phosphore ein wenig verändert. Die langwellige Absorptionsbande tritt gegenüber der kurzwelligen stärker hervor, die kurzwellige Bande bekommt eine geringfügige, aber deutliche Struktur. Für die Cs-Phosphore mußte ich mich aus Materialknappheit mit den Schichten zwischen Quarzglasplatten begnügen, bei dem NaJ-Phosphor aus anderen technischen Gründen. Die Messungen an den eben genannten Phosphoren beziehen sich also auf erheblich höhere Tl-Ionenkonzentration als die übrigen.

§ 3. Die Meßergebnisse an den sechs neuen Tl-haltigen Alkalihalogenidphosphoren sind mit den Absorptionsspektren der sechs bereits bekannten in Fig. 1 zusammengestellt. Von den bekannten Absorptionsspektren sind nur die der NaCl-, NaBr- und KBr-Phosphore der Dissertation von Hilsch entnommen. Die übrigen sind teils von mir, teils von Herrn Koch neu ausgemessen. Denn uns stand neuerdings für die lichtelektrischen Absorptionsmessungen eine größere Anzahl von Wellenlängen zur Verfügung als früher. Das ist insbesondere der Festlegung der langwelligen Bande zugute gekommen.

In dieser Tafel fehlen links die vier Li-Halogenide und oben die Alkalifluoride. Die Spektren der drei Na-Halogenidphosphore sind merklich verwaschener als im Falle der drei anderen Kationen. Der Größenunterschied zwischen Na- und Tl-Ionen ist anscheinend schon zu erheblich. Demnach bestand für die Herstellbarkeit Tl-haltiger Li-Halogenidphosphore nur noch geringe Aussicht. Ich habe viele Versuche angestellt, Li-Halogenidphosphore zu machen. Sie waren ebenso vergeblich wie bereits frühere Bemühungen anderer Mitglieder des hiesigen Instituts. Li-Halogenidphosphore mit Tl-Zusatz haben einstweilen als

* W. Koch, ZS. f. Phys. 57, 638, 1929.

Tl-haltige Phosphore.

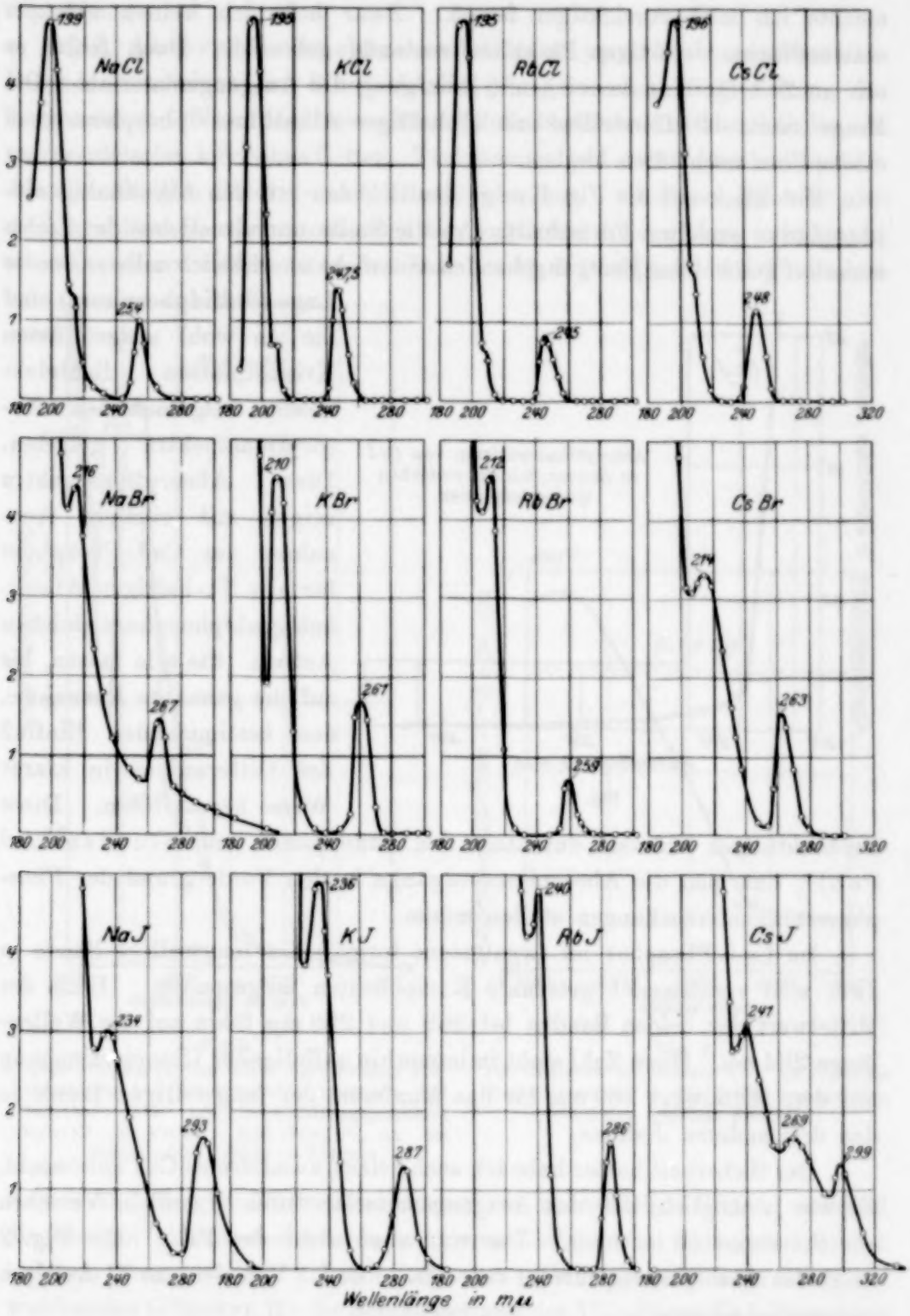
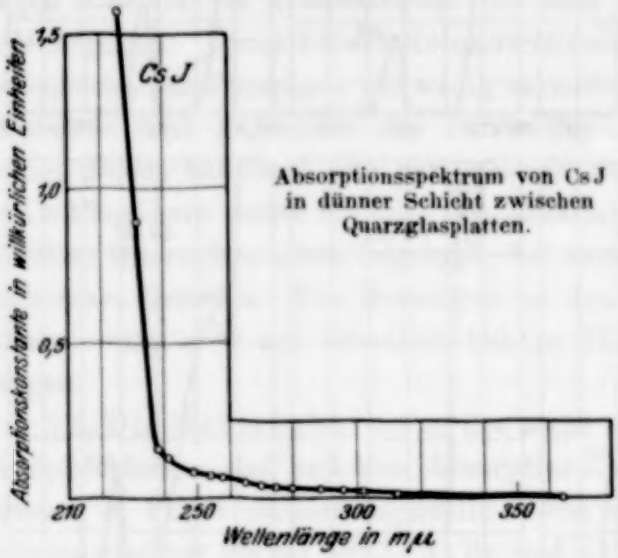


Fig. 1.

Die Ordinaten bedeuten Absorptionskonstanten in willkürlichen Einheiten. Absolutwerte für bekannten Tl-Ionengehalt in den Kristallen findet man bei W. Koch, ZS. f. Phys. **57**, 638, 1929.

nicht herstellbar zu gelten. Bei den Fluoridphosphoren mit Tl-Zusatz möchte ich mich vorsichtiger fassen. Zwar habe ich keinen einzigen einwandfreien derartigen Phosphor zustande gebracht. Doch fehlte es mir an Zeit für eine ausreichende Reinigung des Ausgangsmaterials. Die Frage nach der Herstellbarkeit Tl-haltiger Alkalifluoridphosphore muß einstweilen noch offen bleiben.

Ein Blick auf die Fig. 1 zeigt deutlich den mit den Alkalihalogenidphosphoren erzielten Fortschritt. An die Stelle nur visuell aus der Lichtemission geschätzter Erregungsbanden von nicht unerheblich schwankender Lage (Sulfidphosphore) sind die an wohl ausgebildeten Kristallplatten lichtelektrisch ausgemessenen Absorptionsspektra getreten. Diese Absorptionsspektra zeigen mit einziger Ausnahme des CsJ-Phosphors für alle Tl-haltigen Alkalihalogenidphosphore gleichen Aufbau. Sie alle lassen, bis auf die genannte Ausnahme, den bestimmenden Einfluß des Gitteranions in klarer Weise hervortreten. Diese Beobachtungen stützen durchaus den Standpunkt von Gudden und Pohl*, daß man die Absorptionsvorgänge in den Vordergrund der Phosphoreszenzuntersuchungen stellen müsse.



Absorptionsspektrum von CsJ in dünner Schicht zwischen Quarzglasplatten.

Fig. 2.

Im CsJ-Phosphor ist (wenigstens formal) die langwellige Bande in zwei weit voneinander getrennte Komponenten aufgespalten. Denn der Mittelwert der beiden Banden bei 269 und 299 mμ führt auf die Wellenlänge 284 mμ. Diese Zahl steht in immerhin auffallender Übereinstimmung mit dem Mittelwert 289 mμ für das Maximum der langwelligen Bande in den drei anderen Jodiden.

Der Sicherheit halber habe ich auch reines, zusatzfreies CsJ untersucht. Es war ja möglich, daß das Ausgangsmaterial durch irgendein Versehen ein Schwermetall enthielt. Das war aber nicht der Fall. Die Fig. 2 zeigt das Absorptionsspektrum von reinem CsJ. Von den am Tl-haltigen

* B. Gudden und R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **35**, 243, § 7, 1925.

Phosphor gefundenen Banden bei 269 und 299 mμ ist nicht das geringste zu sehen.

§ 4. **Absorptionsspektra und Gittertyp.** Die experimentellen Befunde erscheinen im Sinne der in § 1 genannten Fragestellung bemerkenswert. Von den neuen Phosphoren besitzen CsCl und CsBr ein raumzentriertes kubisches Gitter. Trotzdem zeigen sie die gleichen Spektra wie die übrigen Chlorid- und Bromidphosphore. Demnach besteht also zwischen flächen- und raumzentrierten kubischen Ionengittern kein Unterschied. — Ganz anders aber der Fall des CsJ-Phosphors mit Tl-Zusatz.

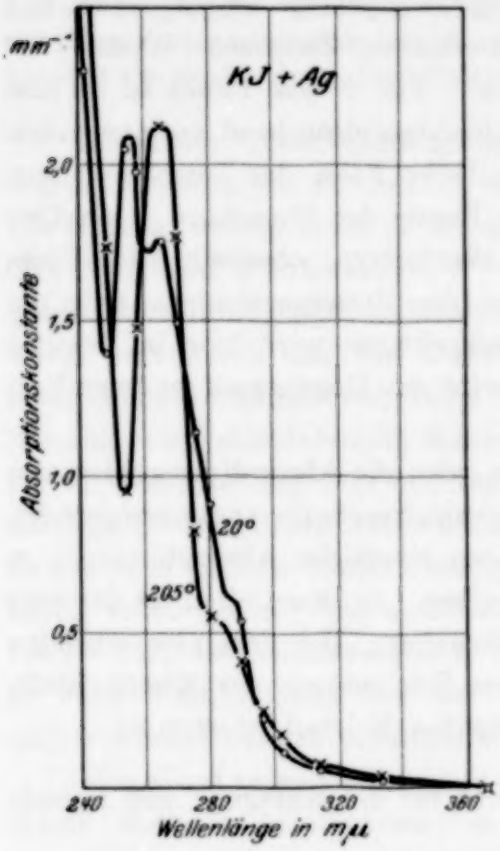


Fig. 3.
Absorptionsspektrum eines Ag-haltigen KJ-Phosphors bei Temperaturen oberhalb und unterhalb des AgJ-Umwandlungspunktes; Kristall Nr. Fo 19; 0,05 Gew.-% Ag im Schmelzfluß; Dicke = 0,54 mm.

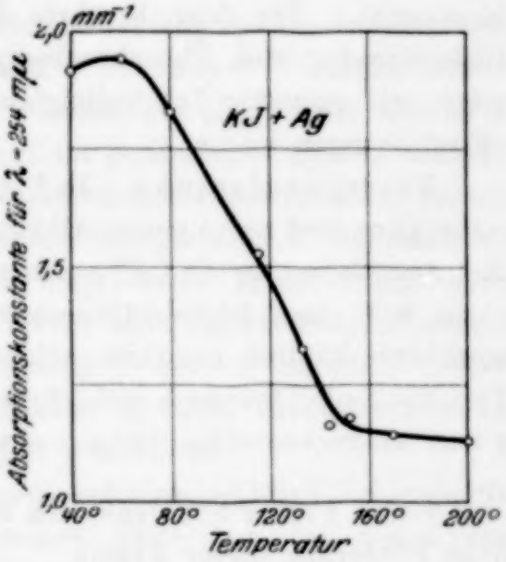


Fig. 4.
Die Ordinate ist verkürzt. — Es ist eine Ergänzungsfigur zu Fig. 3 und bezieht sich auf den gleichen Kristall.

Reines TlJ hat bei Zimmertemperatur ein rhombisches Gitter, während die übrigen Thalliumhalogenide in reinem Zustande bei Zimmertemperatur kubisch, raumzentriert kristallisiert sind. Es liegt sehr nahe, den abweichenden Gittertyp für die Sonderstellung des Tl-haltigen CsJ-Phosphors verantwortlich zu machen.

Selbstverständlich darf eine solche Einzelbeobachtung nicht als Grundlage weitgehender Schlüsse dienen. Es ist daran zu erinnern, daß Hilsch und Pohl* auch für reines CsJ eine andere Verteilung der ultravioletten Dispersionsfrequenzen gefunden haben als für die übrigen Jodide. Doch läßt sich ein weiterer Versuch anführen, der für eine maßgebende Rolle des Gittertyps spricht. Es handelt sich um den KJ-Phosphor mit AgJ-Zusatz. Dieser Phosphor zeigt in Fig. 3 bei 205° ein erheblich anderes Absorptionsspektrum als bei Zimmertemperatur. Beide Spektren sind in Fig. 3 zusammengestellt. Daraufhin habe ich die Höhe der bei 254 mμ vorhandenen Absorption als Funktion der Temperatur aufgenommen und dabei den in Fig. 4 dargestellten Verlauf erhalten. Zwischen 140 und 150° zeigt die Kurve einen deutlichen Knick. Von diesem Punkt an ist also das bei Zimmertemperatur überwiegende Absorptionsband verschwunden. Der Knickpunkt liegt nun in unmittelbarer Nähe der Temperatur von 146°, bei dem AgJ, also der wirksame Zusatz des Phosphors, einen Umwandlungspunkt hat (unterhalb 146° Wurtzittyp, oberhalb 146° Zinkblendetyp). Die hier berührte Frage des Zusammenhanges zwischen Gitterstruktur und Phosphorabsorptionsspektrum wird hier im Institut schon seit geraumer Zeit verfolgt und wird den Gegenstand weiterer Veröffentlichungen bilden.

Zusammenfassung. In Fig. 1 werden die Absorptionsspektra von sechs alten und sechs neuen Alkalihalogenidphosphoren zusammengestellt. Mit Ausnahme des CsJ-Phosphors zeigen sämtliche Absorptionsspektra einen weitgehend übereinstimmenden Aufbau. In ihnen allen ist der entscheidende Einfluß des Gitteranions erkennbar. Bei dem abweichenden Typ des CsJ-Phosphors gehört die eine Komponente des Mischkristallgitters einem von allen übrigen abweichenden Kristallgittertyp an.

Herrn Prof. Pohl danke ich herzlich für die Anregung und freundliche Förderung dieser Arbeit.

Göttingen, Erstes phys. Institut der Universität, August 1929.

* R. Hilsch und R. W. Pohl, ZS. f. Phys. 58, 145, 1929.

Quantitative chemische Analyse mittels des Röntgenemissionsspektrums*.

Von **H. Schreiber** in Stuttgart.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. September 1929.)

Bei der Röntgenemissionsanalyse mit Kathodenstrahlenanregung, die hinsichtlich ihrer Fehlerquellen untersucht wird, werden chemische Umsetzungen auf der Antikathode festgestellt. Eine neue Analysenmethode wird ausgebildet und geprüft, bei welcher Temperatureffekte nicht möglich sind. Die neue „Fluoreszenzmethode" gestattet also ohne weiteres, leichtflüchtige Stoffe und auch Lösungen zu untersuchen.

Die ersten Versuche, das Röntgenemissionsspektrum der quantitativen chemischen Analyse nutzbar zu machen, gehen auf Hadding zurück**. Die Gründe, warum diese zu keinem befriedigendem Ziele führten, haben Glocker und Frohnmayer*** ausführlich zusammengestellt. Eine quantitative Röntgenspektralanalyse unter Benutzung des Linienspektrums wurde erst durch das von Coster und v. Hevesy**** ausgearbeitete Zumischungsverfahren ermöglicht. Der Substanz mit dem zu analysierenden Element wird eine bekannte Menge eines im periodischen System benachbarten Elementes zugefügt und die Intensitäten korrespondierender Linien miteinander verglichen unter der Annahme, daß gleichen Atomkonzentrationen auch gleiche Linienintensitäten entsprechen. In der Praxis wird häufig so verfahren†, daß unmittelbar benachbarte nichtkorrespondierende Linien zum Intensitätsvergleich herangezogen werden, nachdem vorher an einer Testmischung das zur Erreichung gleicher Linienintensitäten nötige Konzentrationsverhältnis ermittelt worden ist.

Von Coster und Nishina†† wurde auf eine wichtige Fehlerquelle dieser Methode hingewiesen: es kommen Fälle vor, bei denen das Intensitätsverhältnis der zu vergleichenden Linien bei gleicher Atomkonzentration von der Art der chemischen Verbindung, in der das Testelement zugemischt wird, sowie von der Gegenwart anderer Elemente in der Substanz abhängig ist.

---

* Auszug aus der Stuttgarter Dissertation.

** A. Hadding, ZS. f. anorg. Chem. **122**, 195, 1922.

*** R. Glocker und W. Frohnmayer, Ann. d. Phys. **76**, 369, 1925.

**** G. v. Hevesy und D. Coster, Nature **111**, 79, 1923.

† Vgl. z. B.: G. v. Hevesy und K. Würstlin, ZS. f. phys. Chem. (Haberband) 1928, S. 605.

†† D. Coster und Y. Nishina, Chem. News **130**, 149, 1925.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, diese Fehlerquelle näher zu untersuchen und eine von ihr freie und allgemein anwendbare Emissionsanalysenmethode auszuarbeiten.

I. Emissionsanalyse mit Kathodenstrahlenanregung.

A. Versuchsbedingungen.

Röntgenapparat und Röhre. Zur Durchführung der Versuche stand ein Induktorapparat (Symmetrieinstrumentarium von RGS) zur Verfügung. Als Strahlungsquelle diente das neue Modell der Haddingröhre, das gegenüber der älteren Ausführung infolge seines größeren Volumens für die Gasentladungen wesentlich bessere Bedingungen bietet und eine höhere Belastung verträgt. Die Regulierung des Röhrenvakuums erfolgte in bekannter Weise mittels einer Glaskapillare und großem Vorratsgefäß (Durchströmungsmethode). Die Anode der Röhre war geerdet und wurde zur Kühlung direkt an die Wasserleitung angeschlossen; die Kühlung der Kathode erfolgte ebenfalls mit Leitungswasser unter Zwischenschaltung zweier Glasspiralen.

Spektrograph und Kristall. Der benutzte Spektrograph war ein Vakuumspektrograph von Siegbahnschem Typus. Die Metallröntgenröhre wurde unter Verwendung einer Gummidichtung und eines Stahlzwischenstückes direkt an den Spektrographen angeschraubt. Die Abdichtung zwischen Röhre und Spektrograph geschah durch in üblicher Weise mit Safranin gefärbte Goldschläger- oder Cellophanhäutchen*. Da es öfters nötig war, die abdichtenden Häutchen auszuwechseln**, wurden sie leicht zugänglich auf einem eingeschliffenen Konus angeordnet.

Der Spalt war nach Siegbahnschem Muster aus Stahl angefertigt, seine Breite (0,05 mm) wurde durch Papierzwischenlagen so eingestellt, daß das α-Dublett der K-Serie noch sehr deutlich getrennt war. Die Entfernung Kristall–Platte war so gewählt, daß einem Millimeter auf der Platte eine Wellenlängendifferenz von etwa 20 X-E. entsprach.

Der als Spektrographenkristall benutzte NaCl-Kristall wurde in bekannter Weise mittels Fernrohr und Elfenbeinspitze justiert***. Da,

---

* Herrn Dr. Nowack, Pforzheim, bin ich für die Überlassung von Goldschlägerhaut, der Firma Kalle & Co., Wiesbaden-Biebrich, für die von Cellophan zu Dank verpflichtet.

** Die Goldschlägerhaut mußte fast nach jeder Aufnahme ausgewechselt werden; Cellophan dagegen zeigt bei gleich geringem Absorptionsvermögen größere Festigkeit und ist daher für Vakuumabdichtungen geeigneter als erstere.

*** Vgl. M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, S. 67.

wie einige orientierende Aufnahmen zeigten, die Kristallstellung von außerordentlichem Einfluß auf die Intensität der Linien ist*, so muß für Analysenzwecke unbedingt dafür Sorge getragen werden, daß der reflektierende Kristall über die betreffenden Reflexionswinkel völlig gleichmäßig geschwenkt wird. Dazu diente ein elektromotorisch angetriebenes Seemannsches Drehherz**. Der Schwenkungsbereich wurde sorgfältig so eingestellt, daß der Kristall nach beiden Seiten um gleiche Winkel über die exakten Reflexionsstellungen für die betreffenden Linien hinaus geschwenkt wurde, so daß zeitlich keine der zu betrachtenden Linien in ihrer Reflexion bevorzugt wurde. Im allgemeinen betrug der Schwenkungsbereich bei diesem Teile der Untersuchungen etwa 7 Grad. Die Expositionszeiten der einzelnen Aufnahmen richteten sich nach der Konzentration des nachzuweisenden Stoffes und lagen bei einer Röhrenspannung von 60 kV und einem Strom von 7,5 mA zwischen 2 und 38 mA-Std.

Die Probensubstanzen. Die zu untersuchenden Analysensubstanzen wurden in pulverisiertem Zustande oder, sofern dies Schwierigkeiten bereitete, wie z. B. bei Eisen und Stahl, in Form von feinen, durch ein Seidentuch gebeutelten Feilspänen angewendet. Besonderer Wert wurde auf eine völlig gleichmäßige Durchmischung der verschiedenen Bestandteile der Präparate gelegt. Die vorbereiteten Proben wurden zur Untersuchung ohne jedes Bindemittel auf die aufgerauhte Antikathode aufgetragen.

Entwicklungsweise der photographischen Platten und Messung der Schwärzungen. Sämtliche Spektren des ersten Teiles dieser Arbeit wurden auf Hauff-Röntgenplatten aufgenommen. Mit Rücksicht auf die Schwärzungskurve wurden sie in der schon früher bewährten Weise*** in Hauff-Adurolentwickler 1 : 5 bei 18 bis 19° C 4 Minuten lang entwickelt. Auch das Fixieren und Wässern geschah in möglichst gleichmäßiger Weise.

Die Schwärzungen der Linien wurden mittels eines Hartmannschen Mikrophotometers bestimmt, wobei die Abgleichung auf gleiche Helligkeit

* Bei Aufnahmen mit feststehendem Kristall kehrte sich die Intensitätsfolge der Cu $K\alpha$- und β-Linien um, wenn die Kristallstellung um ungefähr einen Grad voneinander verschieden war.

** Das Triebwerk für die Kristallschwenkung wurde mittels eines Faraday-Käfigs elektrostatisch gut geschützt, da anfangs infolge auftretender Hochfrequenzschwingungen die Feldwicklungen des Antriebmotors Schaden erlitten hatten. Auch gegen Wanderwellen, die durch das Ein- und Ausschalten des Röntgenapparats entstehen konnten (vgl. R. Glocker und E. Kaupp, ZS. f. techn. Phys. 7, 434, 1926), wurde der Motor durch vorgeschaltete Drosselspulen geschützt.

*** Vgl. R. Glocker und W. Frohnmayer, l. c.

durch zwei Nicolsysteme geschah. Da bei jeder Platte eine große Anzahl von Punkten auszumessen war*, machte sich auch die Ermüdung und das Erinnerungsvermögen der Augen störend bemerkbar. Immerhin konnte aber im allgemeinen beim Photometrieren durch große Sorgfalt eine Fehlergrenze von $\pm 2\,\%$ eingehalten werden, wenn nicht länger als etwa $^1/_2$ Stunde ununterbrochen photometriert wurde. Eine große Erleichterung bedeutete es daher, als während der Dauer dieser Arbeit das Hartmannsche Mikrophotometer in ein Elektromikrophotometer nach dem Rosenbergschen Prinzip** umgebaut wurde***. Anstatt der zweiten lichtelektrischen Zelle als variabler Ableitungswiderstand bei Rosenberg war hier ein konstanter hochohmiger Widerstand (Löwe-Radiospezialwiderstand) eingebaut. Es mußte daher dafür Sorge getragen werden, daß die Lichtstärke der Meßlampe während einer Messung ganz konstant blieb. Als lichtelektrische Zelle diente eine „völlig" verspiegelte, mit Argon gefüllte Alkalizelle.

Der lichtelektrische Strom ist, da der Widerstand einer gasgefüllten Photozelle von der angelegten Spannung und der einfallenden Lichtstärke abhängig ist, bei gleichbleibender Beleuchtung eine komplizierte Funktion dieser Spannung****. Die Kenntnis der Charakteristik der Zelle für verschiedene Beleuchtungsstärken † (vgl. Fig. 1) ist zur Wahl der günstigsten Zellenspannung und Feststellung der Glimmspannung, d. h. jener Spannung, bei der eine von der Beleuchtung der Zelle unabhängige Glimmentladung einsetzt, nötig††.

Beim Ausphotometrieren einer Platte wird man zweckmäßigerweise diejenige Plattenschwärzung gleich Null setzen, die dem Schleierwert

* Das anfangs versuchsweise ausgeübte, abgekürzte Photometrierungsverfahren, den Spalt des Photometers auf den Schwärzungsmittelpunkt einer Linie einzustellen, ergab keine reproduzierbaren Werte. Deshalb wurde so vorgegangen, daß über die zu messende Linie hinwegphotometriert wurde. Die Meßpunkte waren außerhalb der Linie 0,1 bis 0,5 mm voneinander entfernt; innerhalb der Linie wurden die Schwärzungen in Abständen von 0,01 mm bestimmt.

** H. Rosenberg, ZS. f. Instr. **45**, 313, 1925.

*** Den Umbau besorgte die Firma Askania-Werke A.-G., Berlin.

**** H. Beutler, ZS. f. Instr. **47**, 61, 1927.

† Die verschiedenen Beleuchtungsstärken werden gewöhnlich so realisiert, daß zwischen Lichtquelle und Zelle eine Platte mit verschiedenen Schwärzungen eingeschaltet wird. Es wird dann angegeben, welcher Prozentsatz der vollen Lichtintensität von der Platte noch durchgelassen wird. (Vgl. in Fig. 1 die Bezeichnung „Durchlässigkeit", die sich hier allerdings auf das statt der Platte benutzte Nicolsystem bezieht.)

†† Die Arbeitsspannung muß mindestens um 10 Volt niedriger als die Glimmspannung gewählt werden, damit die in der Nähe des Glimmpotentials auftretenden Ionisationsstöße die Messung nicht stören.

entspricht. Man hat dann weiterhin durch Änderung der relativen Stellung der beiden Nicols dafür zu sorgen, daß sich die auf die Photozelle auftreffende Lichtmenge nicht ändert. Zur Schwärzungsmessung wird also eine Nullmethode benutzt*, so daß auf eine lineare Beziehung zwischen lichtelektrischem Strom und Elektrometerausschlag nicht geachtet werden muß. Gegenüber der Hartmannschen Photometeranordnung mit visuellem Vergleich zweier Helligkeiten sind große Vorteile vorhanden, da die Einstellung der Saite auf den Nullpunkt mit größter Sicherheit durchführbar ist, weil der Elektrometerfaden, je nachdem die auf die Zelle auftreffende Lichtmenge größer oder kleiner ist als die ursprünglich kompensierte, nach rechts oder links wandert und die lichtelektrische Empfindlichkeit außerordentlich hoch getrieben werden kann. Die erreichbare Meßgenauigkeit hängt von der zu messenden Schwärzung ab. Bei einer Genauigkeit der Ablesung der Elektrometerfadenstellung auf $^1/_4$ Skt. beträgt sie im günstigsten Schwärzungsgebiet ($S_{abs.} = 0{,}5$ bis $0{,}7$) etwa 0,3 %. Die Meßgenauigkeiten bei anderen Schwärzungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

$S_{abs.}$	Meßgenauigkeit %
0,03	7,4
0,10	2,9
0,25	1,2
0,32	1,1
0,38	0,5
0,40	0,5
0,62	0,3

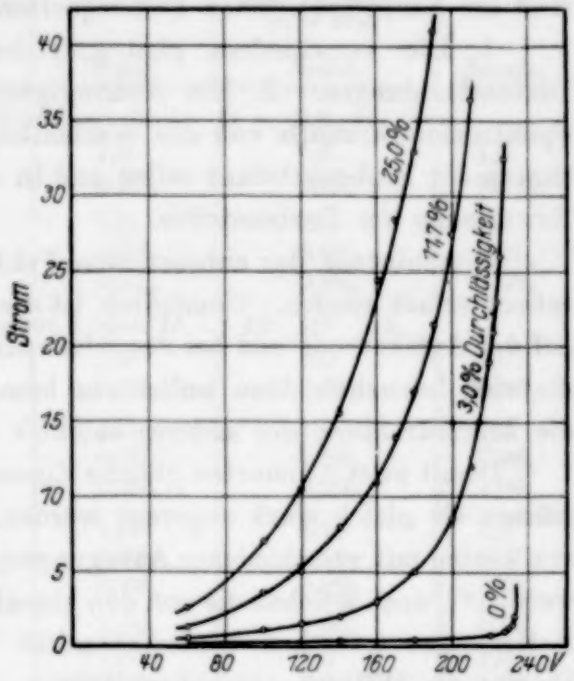


Fig. 1. Stromspannungscharakteristik einer mit Argon gefüllten Photozelle bei verschieden starker Beleuchtung.

B. Versuchsergebnisse.

a) Konzentrationsbestimmung durch Linienvergleichung benachbarter Elemente.

Das einfachste Analysenverfahren der Emissionsmethode ist die Vergleichung von korrespondierenden Linien benachbarter Elemente. Der praktische Wert dieses Verfahrens wird aber durch die auftretenden

* Vgl. H. Rosenberg, l. c.

Fehlerquellen stark herabgesetzt. Abgesehen von den komplizierten Anregungsverhältnissen auf der Antikathode (Anregung der Eigenstrahlung eines Elementes durch Kathodenstrahlen und Eigenstrahlung des Antikathodenkopfes oder anderer noch in der Substanz enthaltener Elemente) sind die hauptsächlichsten Fehlerquellen die folgenden:

1. Die verschiedene photographische Wirksamkeit der einzelnen Linienstrahlungen. 2. Die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens des Spektrometerkristalls von der Wellenlänge. 3. Die verschiedene Absorption in der Probensubstanz selbst und in der Spaltbedeckung. 4. Die hohe Erwärmung des Probenstoffes.

Verschiedene der aufgezählten Fehlerquellen können zum Teil theoretisch erfaßt werden. Unmöglich ist dies bei den Anregungsverhältnissen auf der Antikathode und bei der Absorption innerhalb der Probensubstanz, die sich besonders dann unliebsam bemerkbar macht, wenn ein Element die Eigenstrahlung des anderen selektiv absorbiert*.

Damit zwei Atomarten gleiche Eigenstrahlungsintensitäten aussenden, müssen sie gleich stark angeregt werden. Zwar können die Intensitäten von Linien mit verschiedener Anregungsspannung aufeinander umgerechnet werden**, doch weichen die von den einzelnen Autoren hierfür angegebenen Beziehungen zwischen Linienintensität und Spannung voneinander ab. Da nur die Differenz zwischen Röhren- und Anregungsspannung für die Strahlungsintensität maßgebend ist, ist es daher besser, diesen Fehlereinfluß durch Wahl einer hohen Röhrenspannung praktisch zu beseitigen.

Die verschiedene photographische Wirksamkeit der einzelnen Linienstrahlungen kann mittels des Glockerschen Grundgesetzes für die Schwärzung der photographischen Emulsion***

$$\frac{S}{\gamma' J_0} = \text{const in bezug auf die Wellenlänge}$$

rechnerisch erfaßt werden.

Auch die Wellenlängenabhängigkeit des Reflexionsvermögens des Spektrometerkristalls (NaCl) kann nach Wagner und Kulenkampff**** mit der Formel

$$R = 6{,}75712 \frac{1 + \cos^2(2\vartheta)}{\sin(2\vartheta)} \cdot \lambda^{0{,}25}$$

berechnet werden.

---

* P. Günther und J. N. Stransky, ZS. f. phys. Chem. **118**, 257, 1925.

** D. L. Webster und H. Clark, Phys. Rev. **9**, 571, 1917; B. A. Wooten, ebenda **13**, 71, 1919; A. Stumpen, ZS. f. Phys. **36**, 1, 1926; E. Lorenz, ebenda **51**, 71, 1928.

*** R. Glocker, ZS. f. Phys. **40**, 479, 1926; **43**, 827, 1927.

**** E. Wagner und H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **68**, 369, 1922.

Tabelle 2.

Strahlung	λ	Korrektur für			Gesamtkorrektur
		photographische Wirksamkeit	Reflexionsvermögen	Schwächung in Goldschlägerhaut ($d = 25\,\mu$) bzw. Cellophan ($d = 20\,\mu$)	
	Å	Srelat.	Srelat.	Srelat.	Sresult.
Einfache Emulsionsschicht: Wirksame Dicke $D = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$ cm					
Sb $L\alpha_1$	3,43	1,0	1,0	1,0	1,0
Sn $L\alpha_1$	3,59	1,0	$0{,}96_5$	$0{,}95_3$	$0{,}92_0$
Vd $K\alpha$	2,50	1,0	1,0	1,0	1,0
Ti $K\alpha$	2,74	$1{,}16_4$	$0{,}89_2$	$0{,}98_5$	$1{,}02_2$
Ba $L\beta_1$	2,56	$1{,}07_3$	$0{,}97_0$	$0{,}99_8$	$1{,}03_9$
Doppelte Schicht: Wirksame Dicke $D = 4{,}6 \cdot 10^{-4}$ cm					
Sb $L\alpha_1$	3,43	1,0	1,0	1,0	1,0
Sn $L\alpha_1$	3,59	1,0	$0{,}96_5$	$0{,}95_3$	$0{,}92_0$
Vd $K\alpha$	2,50	1,0	1,0	1,0	1,0
Ti $K\alpha$	2,74	$1{,}08_7$	$0{,}89_2$	$0{,}98_5$	$0{,}95_8$
Ba $L\beta_1$	2,56	$1{,}03_8$	$0{,}97_0$	$0{,}99_8$	$1{,}00_5$
Nd $L\alpha_1$	2,37	1,0	1,0	1,0	1,0
Pr $L\alpha_1$	2,46	$1{,}04_0$	$0{,}95_7$	$0{,}99_3$	$0{,}98_8$
Ba $L\beta_2$	2,40	$1{,}01_3$	$0{,}98_7$	$0{,}99_7$	$0{,}99_7$
Pt $L\alpha_1$	1,31	$0{,}97_5$	$1{,}00_8$	$1{,}00_1$	$0{,}98_5$
Ta $L\beta_1$	1,32	1,0	1,0	1,0	1,0
Ir $L\alpha_1$	1,35	$1{,}04_3$	$0{,}98_2$	$0{,}99_8$	$1{,}02_2$
Os $L\alpha_1$	1,39	$1{,}11_0$	$0{,}95_5$	$0{,}99_6$	$1{,}05_6$

Schließlich muß noch die Schwächung der Strahlungen in der Spaltbedeckung des Spektrographen (Goldschlägerhaut oder Cellophan) berücksichtigt werden. Die Schwächungskoeffizienten wurden teilweise experimentell bestimmt, teilweise wurden sie aus den von Jönsson* angegebenen Werten durch Intrapolation gewonnen.

In der Tabelle 2 sind die durch die aufgezählten Faktoren bedingten Korrektionsglieder für die einzelnen, in dieser Arbeit benutzten Strahlungen zusammengestellt. Die gemessene Schwärzung ist mit den angegebenen Zahlen zu multiplizieren.

Analyse eines titanhaltigen Gusses. Es erschien nun von Interesse zu sein, einmal zu untersuchen, welche Genauigkeit der analytischen Bestimmung bei einer rechnerischen Berücksichtigung dieser Korrekturen erreicht werden kann. Im Hinblick auf die praktische Bedeutung wurde die rein chemisch nicht leicht zu lösende Aufgabe einer Bestimmung des Ti-Gehaltes von Eisen gewählt. Störungen durch den Coster-Nishina-Effekt wurden hierbei nicht beobachtet.

* E. Jönsson, Diss. Uppsala, 1928.

Die Substanz hatte folgende Zusammensetzung:

Graphit	2,62 %	S	0,09 %
C gebunden	0,49	Cu	0,10
Mn	0,29	Ni	0,65
Ph	0,21	Fe	93,8
Si	1,80	Ti	0,33

Als Vergleichselement wurde das dem Ti benachbarte Element Vd (Kahlbaumpräparat, Reinheitsgrad 95,5 %) gewählt, das der Legierung in solcher Menge zugesetzt wurde, daß für die korrespondierenden Ti- und Vd-Linien gleiche Schwärzungen erwartet werden durften.

Von dem zubereiteten Präparat wurden die $K\alpha_1$-Linien aufgenommen. Dabei betrug die Röhrenspannung 42 kV, der Strom 5 mA und die Expositionszeit 18 mA-Std. bei 6° Kristallschwenkung. Es ergab sich das folgende Resultat für die Linienschwärzungen:

Tabelle 3.

$S_{abs.}$	Gemessen	Korrektur für photographische Wirksamkeit und Reflexion	Korrektur für Absorption
V $K\alpha_1$	$0{,}14_2$	$0{,}14_2$	$0{,}14_2$
Ti $K\alpha_1$	$0{,}14_1$	$0{,}13_6$	$0{,}13_8$

Unter Berücksichtigung des Reinheitsgrades des V berechnet sich aus diesen Schwärzungswerten der spektroskopisch nachgewiesene Ti-Gehalt zu $0{,}28_9$ % Ti gegenüber einem chemisch-analytisch festgestellten Ti-Gehalt von 0,33 %.

Eine zweite Ausphotometrierung derselben Platte ergab $0{,}28_6$ % Ti, welcher Wert mit dem ersten gut übereinstimmt.

b) Das empirische Zumischungsverfahren.

Wird zu einer Analyse das von Coster und v. Hevesy ausgebildete empirische Zumischungsverfahren benutzt, so läßt sich die erreichbare Genauigkeit erheblich steigern, da die unter 1 bis 3 oben aufgezählten Faktoren einen um so geringeren Einfluß ausüben, je näher die zu vergleichenden Linien beieinander liegen. Immerhin aber kann noch die in der Untersuchungssubstanz enthaltene Menge eines dritten Bestandteiles das Analysenergebnis verfälschen, wenn nicht die Testmischung in bezug auf alle Bestandteile mit der untersuchten Mischung übereinstimmt. Hierfür werden im folgenden verschiedene Beispiele gebracht werden, bei denen die Art des Einflusses der fremden Beimengung aufgeklärt werden konnte.

Sn–Sb-Analyse nach Coster und Nishina. Coster und Nishina* beschreiben Versuche, die sie mit Zinn- und Antimonoxyden unter Zusatz von $CaSO_4$ angestellt haben. Sie erhalten das Resultat, daß das Intensitätsverhältnis der Sb und Sn $L\alpha_1$-Linien abhängig ist von dem prozentualen Zusatz von Gips, und zwar ändert es sich von 1 : 6 bei 0 % bis 1 : 1 bei 88,5 % $CaSO_4$-Zusatz.

Da vermutet wurde, daß dieser Effekt seine Ursache in der ungleichen Verdampfungstemperatur der beiden Oxyde hat und daß der zugesetzte Gips nur verdampfungshindernd wirkt, wurden die Versuche der beiden Forscher mit SnO_2 und Sb_2O_5 wiederholt, wobei sich das von ihnen mitgeteilte Resultat wiederum ergab. Das Intensitätsverhältnis der $L\alpha_1$-Linien einer Mischung mit einer gleichen relativen Zahl von Sn- und Sb-Atomen bewegte sich in den Grenzen von 6 : 1 bei 0 % bis 1 : 1 bei etwa 90 % $CaSO_4$-Zusatz.

Wenn nun die ausgesprochene Vermutung richtig ist, so darf eine weitere Erhöhung des Gipszusatzes das Intensitätsverhältnis der Linien nicht mehr verändern; beruht dagegen der $CaSO_4$-Einfluß auf anderen Tatsachen, etwa nur auf stärkerer Absorption der langwelligeren Sn-Strahlung, so müßte das Verhältnis Sn $L\alpha_1$: Sb $L\alpha_1$ weiter in dem angegebenen Sinne verringert werden.

Zur Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten wurden nunmehr der Mischung 200 % $CaSO_4$ zugesetzt und dieses Präparat wieder unter den gleichen Bedingungen (5 mA, 40 kV) für die $L\alpha_1$-Linien belichtet. Das Linienverhältnis blieb jetzt 1 : 1, womit also in diesem Falle die Wirkung des $CaSO_4$-Zusatzes auf die gleichen Ursachen wie die des Stintzingschen Kohlenstoffzusatzes** zurückzuführen ist. Daß dieser Schluß den tatsächlichen Verhältnissen entspricht, wird im letzten Teile dieser Arbeit auf anderem Wege nochmals bewiesen werden.

Analyse eines Vanadiumstahles. Als weiteres Beispiel wurde ein V-Stahl mit der durchschnittlichen Zusammensetzung

0,6—0,7 % C	17—19 % W	etwa 4 % Co
3,5—4,5 % Cr	etwa 0,5 % Mo	1,0—1,3 % V

analysiert. Ein Spektrogramm zeigt Fig. 2.

Der V-Gehalt der benutzten Probemenge war auf chemisch-analytischem Wege zu 1,0 % bestimmt worden***. Als Vergleichselement wurde

* D. Coster und Y. Nishina, Chem. News **130**, 149, 1923.

** H. Stintzing, ZS. f. phys. Chem. **180**, 51, 1924.

*** Der Firma Robert Bosch A.-G., Stuttgart, bin ich für die Durchführung der Analyse zu Dank verpflichtet.

Titan benutzt. — Bei der Durchführung der quantitativen Röntgenanalyse (Aufnahmebedingungen: 7,5 mA, 47 kV, 25 mA-Std. bei 8° Kristallschwenkung) ergab sich der V-Gehalt aus verschiedenen Aufnahmen stets nur etwa zum halben Sollwert.

Bei sämtlichen Aufnahmen des Stahles war das Intensitätsverhältnis Ti $K\alpha_1$: V $K\alpha_1$ bedeutend größer als bei den Aufnahmen der Testmischung aus den Elementen oder aus den Oxyden*. Da vermutet wurde, daß dies seine Ursache in einer Beeinflussung des Intensitätsverhältnisses durch Eigenstrahlungen von Bestandteilen des Präparats oder des Antikathodenkopfes haben könnte, wurden die Untersuchungen in folgender Weise erweitert.

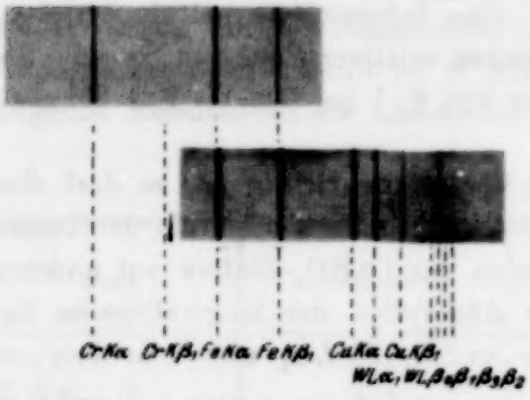


Fig. 2. Röntgenspektrum eines Wolframstahls.

Eine stöchiometrische Mischung $TiO_2 + {}^1/_2\ V_2O_5$ ergab ein Intensitätsverhältnis

$$V\,K\alpha_1 : Ti\,K\alpha_1 = 1 : 1{,}04_5.$$

Eine stöchiometrische Mischung Ti + V wurde rein, mit 3800% Graphit verdünnt, sowohl auf Kupfer- als auch auf Silberantikathode aufgetragen, für die $K\alpha$-Linien belichtet. Durch alle diese Variationen aber wurde das Intensitätsverhältnis der Linien nicht systematisch beeinflußt, womit erwiesen ist, daß die Eigenstrahlung des Antikathodenkopfes keinen merklichen Einfluß auf das Linienverhältnis ausübt. Nunmehr wurden der Mischung nacheinander Fe, Cr, W und Mo in ungefähr denselben Gewichtsanteilen wie bei dem vorliegenden Stahl zugesetzt und diese neuen Mischungen belichtet. Es ergaben sich die folgenden Schwärzungsverhältnisse:

Tabelle 4.

Mischung	V $K\alpha_1$: Ti $K\alpha_1$
Ti + V	1 : 0,83
Ti + V und Fe	1 : 0,85
Ti + V und Fe und Cr . .	1 : 0,89
Ti + V und Fe, Cr, W . .	1 : 1,51
Ti + V und Fe, Cr, W, Mo	1 : 1,70

* Da das anfänglich benutzte Titanmetall fremde Beimengungen (Karbide) enthielt, wurden später die Oxyde, die chemisch rein leicht erhältlich sind, angewandt.

Die auffallende Beeinflussung durch den W-Zusatz ergab die Notwendigkeit, nähere Untersuchungen hierüber und über die Einwirkung noch anderer Zusätze anzustellen.

Die Einwirkung von Zusätzen auf das Intensitätsverhältnis der $K\alpha$-Linien einer Ti–V-Mischung. Ein und derselben Ausgangsmischung von Titan und Vanadium wurde eine größere Zahl verschiedener Elemente in solcher Menge zugefügt, daß auf ein V-Atom die in Tabelle 5 jeweils angegebene Zahl (meist sechs) Atome des Zusatzmetalls kommen. Die so zubereiteten Präparate wurden unter gleichen Bedingungen (60 kV, 7,5 mA, Kristallschwenkungsbereich 7°) für die $K\alpha_1$-Linien von Ti und V belichtet.

Tabelle 5.

Präparat	Intensitätsverhältnis V $K\alpha_1$: Ti $K\alpha_1$	Präparat	Intensitätsverhältnis V $K\alpha_1$: Ti $K\alpha_1$
Ti — V	1 : 0,89	Ti — V + 9 W . .	1 : 1,74
Ti — V	1 : 1,36	Ti — V + 6 U . .	1 : 1,10
Ti — V	1 : 0,89	Ti — V + 6 Fe . .	1 : 1,02
Ti — V	1 : 0,99	Ti — V + 6 Co . .	1 : 0,74
Ti — V + 6 Cr .	1 : 1,44	Ti — V + 6 Ni . .	1 : 1,40
Ti — V + 6 Mo .	1 : 1,48	Ti — V + 6 Pd . .	1 : 1,40
Ti — V + W . .	1 : 1,09	Ti — V + 6 Pt . .	1 : 1,39
Ti — V + 2 W . .	1 : 1,13	Ti — V + 6 Sb . .	1 : 1,10
Ti — V + 3 W . .	1 : 1,33	Ti — V + 6 Ta . .	1 : 1,23
Ti — V + 6 W . .	1 : 1,54	Ti — V + 6 Ag .	1 : 1,18

Zu der Tabelle ist zu bemerken, daß bei der an vierter Stelle angeführten Aufnahme die Antikathode gegenüber der dritten unverändert blieb. Desgleichen wurde zwischen der ersten und zweiten Aufnahme, zwischen denen noch zwei andere lagen, die Röhre nicht geöffnet. Die Schwärzung der Ti-Linie scheint also um so stärker zu werden, je öfter ein Präparat unverändert belichtet wird; mit anderen Worten: die Zahl der strahlenden V-Atome auf der Antikathode wird im Verlauf einer Exposition im Vergleich zu den Ti-Atomen kleiner. Die Erklärung für diese Tatsache ist wohl in der Verunreinigung des Titans durch TiC zu suchen; ein Teil des Titans liegt in der sehr schwer verdampfbaren Form des Karbids vor. Die Schmelzpunkte der reinen Elemente* sind nicht so stark voneinander verschieden, daß so große Verdampfungsunterschiede zu erwarten wären.

Sämtliche Zusätze mit Ausnahme von Co verstärken die Ti-Eigenstrahlung. Aus den einzelnen Zusätzen kann man hinsichtlich ihres Einflusses zwei besonders wirksame Gruppen heraussondern: Cr, Mo, W, U

* Ti 1800—1850°, V 1680°, TiC 3127—3227°.

und Ni, Pd, Pt*. Beide Gruppen enthalten Elemente, die in der gleichen Vertikalkolumne des periodischen Systems stehen, also chemisch einander verwandt sind. Unwillkürlich drängt sich hier die Vermutung auf, daß die Verstärkung der Ti-Strahlung bei diesen Gruppen als eine Folge irgendwelcher chemischer Vorgänge an der Oberfläche des Präparats auf der Antikathode aufzufassen sei. Man muß wohl annehmen, daß unter dem Einfluß der starken Erhitzung durch die Kathodenstrahlen eine Verbindung oder ein Mischkristall des Ti mit dem betreffenden Zusatzelement entsteht. Infolgedessen werden aus der Tiefe der Präparatschicht Ti-Atome herangeholt. Das Verhältnis der Zahl der Ti- und V-Atome in der für die Röntgenstrahlenanregung in erster Linie maßgebenden Oberflächenschicht wird somit zugunsten der Ti-Atome geändert.

Mit Rücksicht auf die Stahlanalyse wurde die Wirkung des Wolframzusatzes näher untersucht. Sowohl von frischem als auch von der Antikathode vorsichtig abgekratztem Material der Mischungen V–Ti + W, V–Ti + 2 W und V–Ti + 3 W wurden Debyeaufnahmen hergestellt.

Wie zu erwarten war, zeigte der Debyefilm, der von dem frischen Material aufgenommen wurde, sämtliche charakteristischen Linien aller drei Metallgitter. Naturgemäß waren die Linien, die vom W-Gitter herrührten, die intensivsten. Einige Ti-Linien fielen mit W-Linien zusammen, so auch die stärkste, die von der Netzebene (101) herrührte. Andererseits aber wurden Ti-Linien auch wieder frei von störender Nachbarschaft gefunden, so die der Netzebene (103), welche in der Intensitätsfolge an zweiter Stelle steht. Das Auftreten der Linien des Ti-Gitters wurde jedenfalls einwandfrei nachgewiesen.

Wurde das Material vor der Debyeaufnahme auf der Antikathode exponiert, so änderte sich das Aussehen des Films grundlegend. Die Linien des V- und des Ti-Gitters verschwanden, nur die des W-Gitters traten in unveränderter Stärke und Intensitätsfolge wieder auf. Außerdem fanden sich noch zwei schwache Linien, die bei frischem Material nicht vorhanden waren. Der Versuch, sie einem bekannten Gitter eines Metalloxyds, das sich möglicherweise bei der starken Erwärmung auf der Antikathode der Ionenröhre gebildet haben könnte, zuzuordnen, gelang nicht.

* Bei der Zusammenfassung der einzelnen Zusätze zu den einzelnen Gruppen wurde zur Cr–Mo-Gruppe auch das U hinzugerechnet, obwohl seine Wirkung bedeutend geringer ist als die der übrigen Gruppenelemente. Man kann aber durch eine Überschlagsrechnung leicht zeigen, daß der verschieden große Absorptionskoeffizient des Urans für Ti- und V-Strahlung schon eine Schwächung der langwelligeren Strahlung in der beobachteten Größenordnung bewirkt.

Durch dieses Ergebnis der Debyeaufnahmen ist somit zum ersten Male einwandfrei nachgewiesen, daß sich auf der Antikathode im Verlauf einer Exposition ein chemischer Vorgang abspielt, der nicht nur aus dem Wegdampfen der Analysensubstanz besteht. Damit ist eine neue Schwierigkeit der gewöhnlichen Emissionsmethode aufgedeckt worden, die auf die Erhitzung des Präparats zurückzuführen ist. Um sie zu vermeiden, müßte man vor allem die Erwärmung durch die Kathodenstrahlen beseitigen.

Im zweiten Teile dieser Arbeit soll nun eine neue Analysenmethode beschrieben werden, die prinzipiell jede hohe Erwärmung der Analysensubstanz vermeidet, indem zur Anregung der charakteristischen Strahlung nicht die Energie der Kathodenstrahlelektronen, sondern die primärer Röntgenstrahlung benutzt wird (Fluoreszenzmethode).

II. Emissionsanalyse mit Röntgenstrahlenanregung.

A. Prinzip der Methode.

Für den Anregungsmechanismus eines Atoms ist es ganz gleichgültig, ob die Anregungsenergie ihm durch Kathodenstrahlelektronen oder durch primäre Röntgenstrahlen zugeführt wird. Für die Anregung der Eigenstrahlung ist nur die Erfüllung des Gesetzes Bedingung:

$$\frac{m v^2}{2} = h\nu \geqq h\nu_A.$$

Dabei ist v = Geschwindigkeit der Kathodenstrahlelektronen, m = Masse eines Elektrons, h = Plancksche Konstante, ν = Frequenz der anregenden Primärstrahlung, ν_A = Frequenz der Anregungsgrenze der betreffenden Eigenstrahlung.

Bei einer Analyse werden stets die Intensitäten zweier charakteristischer Strahlungen miteinander verglichen, zwischen deren Anregungsgrenzen eine gewisse Wellenlängendifferenz besteht. Würde nun zur Anregung homogene Primärstrahlung verwendet werden, so würde die eine Fluoreszenzstrahlung stets stärker angeregt werden als die andere. Um dies praktisch zu vermeiden, müßte die Primärwellenlänge sehr weit ins kurzwellige Gebiet verlegt werden. Dies ist aber aus experimentellen Gründen* unmöglich. Deshalb wird man zur Anregung bei einer Fluoreszenzanalyse zweckmäßigerweise stets die kontinuierliche Bremsstrahlung benutzen. Die Röhrenspannung wird man dabei im Vergleich zu den An-

* Kleine Emissionskoeffizienten, geringe Ausbeute, daher enorme Expositionszeiten.

regungsspannungen hoch wählen, so daß das Maximum der Intensitätsverteilungskurve sehr weit von den Anregungsgrenzen entfernt ist. Der durch die gegenseitige Lage von Primärenergiemaximum und Anregungsgrenzen bedingte, im allgemeinen sehr geringe Unterschied in den wirksamen Anregungsenergien wird hierbei teilweise dadurch kompensiert, daß die Primärenergie derjenigen Wellenlängen, von denen die Beziehung $\lambda_{A_1} < \lambda < \lambda_{A_2}$ erfüllt ist, nur anregend auf das Element mit der Absorptionskante A_2 wirken kann.

Aus Intensitätsgründen wird wohl stets die aus der der Antikathode zugekehrten Seite der Substanzschicht austretende charakteristische Strahlung verwendet werden. Zur Vermeidung des Einflusses einer ungleichmäßigen Schichtdicke wird man weiterhin letztere so groß wählen, daß sie als unendlich dick angenommen werden kann*.

Für diesen Fall hat Glocker** die Energie der sekundären Eigenstrahlung einer Platte berechnet. Erscheint der Radiator in einem Punkte P unter dem Raumwinkel ω und besteht zwischen ihm und dem Winkel ϑ die Beziehung

$$d\omega = 2\pi \sin\vartheta \, d\vartheta,$$

so erhält man unter der Annahme nahezu paralleler, senkrecht auf den Strahler auffallender Primärstrahlung für die gesamte nach P gelangende sekundäre Eigenstrahlungsenergie

$$S = \frac{1}{2} k E_0 \int_0^D e^{-\mu x} dx \int_0^{\vartheta} e^{-\frac{\nu x}{\cos\vartheta}} \sin\vartheta \, d\vartheta.$$

Hierbei bedeutet $k = p\tau$ den Emissionskoeffizienten der charakteristischen Sekundärstrahlung, der gleich dem Produkt aus Fluoreszenzausbeute und Primärabsorptionskoeffizienten ist; E_0 die Primärenergie; μ den Schwächungskoeffizienten der Primärstrahlung; ν den Schwächungskoeffizienten der Eigenstrahlung.

Bei unendlicher Schichtdicke ($D = \infty$) ergibt sich für S die Näherungsformel

$$S = \frac{\omega}{4\pi} \frac{k}{\mu + \nu} = \frac{\omega}{4\pi} \frac{p\tau}{\mu + \nu}.$$

Um bei der an sich schon geringen Ausbeute an Fluoreszenzstrahlung unnötige Energieverluste zu vermeiden und zu einigermaßen erträglichen

---

* Bei den vorliegenden Versuchen $\sim 1/10$ mm; vgl. auch R. Glocker und H. Schreiber, Ann. d. Phys. **85**, 1089, 1928.

** R. Glocker, Phys. ZS. **19**, 249, 1918.

Expositionszeiten zu kommen, wird man mit der Substanz möglichst nahe an den Brennfleck und den Spalt des Spektrographen herangehen und die Spaltbreite ziemlich groß wählen.

Es ist prinzipiell gleichgültig, ob man die Probensubstanz in das Hochvakuum der Röhre, in das Vorvakuum des Spektrographen oder bei kurzwelligen Strahlungen in die freie Luft vor das Fenster der Röhre bringt. Je nach der Art des Analysenstoffes wird man diese oder jene Anordnung wählen. Jedenfalls bietet dieses Verfahren die Möglichkeit, leicht flüchtige Stoffe und Lösungen zu untersuchen, wobei sich Flüssigkeiten entweder in einer Küvette befinden oder mit Filtrierpapier aufgesaugt werden können.

Ein Vorteil der Analyse mit reiner Fluoreszenzanregung ist es, daß die Grundlagen dieses Verfahrens mit Hilfe von Berechnungen weitgehend überblickt werden können. So konnte für das Intensitätsverhältnis der Eigenstrahlungen zweier Elemente, die sich in einem Gemisch von beliebig vielen Komponenten befinden, früher* die einfache Beziehung abgeleitet werden:

$$\frac{S_1}{S_2} = 1 - \frac{\delta}{1 + \frac{\mu}{\nu}}.$$

Hierbei bedeuten μ den Schwächungskoeffizienten der anregenden Primärstrahlung in dem untersuchten Gemisch; ν den Schwächungskoeffizienten der einen Eigenstrahlung im Gemisch; δ, eine kleine Größe, ist eine Maßzahl dafür, um wie viel sich die Schwächungskoeffizienten der beiden Eigenstrahlungen voneinander unterscheiden. Es gilt nämlich $\delta = 1 - k$ und $\tau = k\nu$, wobei τ und ν die Schwächungskoeffizienten der beiden zu vergleichenden Eigenstrahlungen bedeuten.

Mit Hilfe dieser Beziehung kann man Art und Größe des Einflusses von fremden Beimengungen auf das Intensitätsverhältnis der beiden charakteristischen Strahlungen leicht voraussagen, da ja μ und ν von den Einzelbestandteilen der Analysensubstanz abhängen. In der vorgenannten Arbeit wurde diese Untersuchung an einer Ti–V- und an einer Ba–V-Mischung durchgeführt. Es ergab sich, daß selbst eine Zumischung von großen Mengen eines hochatomigen Elements nur ganz geringfügige Änderungen im gegenseitigen Intensitätsverhältnis bewirkt. So wurde gezeigt, daß durch einen Zusatz von 6 W-Atomen auf ein V-Atom bei einer Primärwellenlänge von 2 Å im ersten Falle das Intensitätsverhältnis der Linien

* R. Glocker und H. Schreiber, l. c.

um 7,5%, im zweiten Falle nur um 2,5% verändert wird*. — Auch eine Diskussion des Einflusses von Spannungsänderungen auf das Linienverhältnis ist an Hand der Formel möglich und wurde in der genannten Arbeit experimentell durchgeführt.

Bei reiner Fluoreszenzanregung können die Expositionszeiten einer Spektralanalyse außerordentlich groß werden, wenn der Stoff einen Gehalt von nur wenigen Prozent des zu analysierenden Elements aufweist. Wie später noch gezeigt werden wird, kann auch eine gemischte Anregung, bei der ein wesentlicher Anteil der Intensität der sekundären Eigenstrahlung von den an der Antikathode diffus reflektierten Elektronen herrührt, den Zweck dieser Methode, die Vermeidung der hohen Erwärmung der Probensubstanzen nicht vereiteln. Aus Intensitätsgründen wurde deshalb auch bei den folgenden Versuchen die gemischte Anregung angewandt, nachdem nachgeprüft worden war, daß die Erwärmung der Probensubstanz das zulässige Maß nicht überschritt.

B. Versuchsbedingungen.

Apparate. Zur Durchführung der Versuche wurden im allgemeinen dieselben Apparate wie im ersten Teile dieser Arbeit benutzt. Lediglich das Verbindungsstück zwischen der Haddingröhre und dem Vakuumspektrographen wurde durch ein anderes ersetzt. Die Röntgenröhre *R* wurde unter Benutzung eines vakuumdichten Stahlzwischenstückes *Z* so am Vakuumspektrographen *S* befestigt, daß es unmöglich war, daß primäre Röntgenstrahlung auf den Spalt *Sp* fiel (Fig. 3). Der Sekundärstrahler *Str*, der mit den zu untersuchenden Substanzen belegt war, schloß mit der Primärstrahlrichtung einen Winkel von 70° ein; die Sedundärstrahlung wurde unter einem Winkel von 20° streifend abgenommen.

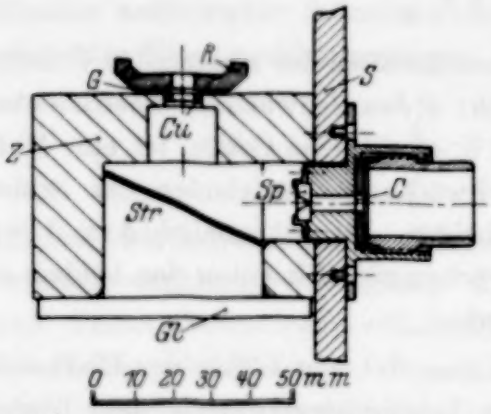


Fig. 3. Zwischenstück zwischen Röntgenröhre und Spektrograph mit Sekundärstrahler.

Die Spaltbreite wurde aus Intensitätsgründen ziemlich groß gewählt; sie betrug bei den einzelnen Analysen 0,11 bis 0,23 mm. Zum Schutze der Gummidichtung *G* zwischen Röhre *R* und Zwischenstück *Z* gegen die Erwärmung durch etwa auftreffende Sekundär- und Tertiärelektronen

* Der Wellenlängenunterschied der entsprechenden Absorptionskanten ist im zweiten Falle kleiner.

wurde ein Kupferring *Cu* eingesetzt. Um die Bestrahlung einer möglichst großen Fläche des Radiators zu ermöglichen, war der Kanal zur Röhre erweitert. Für besondere Versuche (z. B. Temperaturmessung) konnte in diese Erweiterung ein Aluminiumzylinder eingesetzt werden, der es gestattete, ohne den großen Hohlraum des Zwischenstückes vom Röhrenvakuum abzuschließen, Al- oder Cellophanfolie in den Primärstrahlenweg zu bringen. Die Entfernung von der Mitte des Strahlers bis zum Brennfleck der Röhre betrug 43 mm, der Abstand der Strahlermitte vom Spektrographenspalt war 33 mm. Beide Entfernungen waren durch Befestigungsschrauben bedingt. Wie der Strahlenkanal war auch der Strahlerraum des Stahlzwischenstückes mit Aluminium ausgekleidet. An seinem hinteren Ende war eine Glasplatte *Gl* mit Pizein aufgekittet.

Im ersten Stadium der Versuche wurde zur Erzielung einer reinen Fluoreszenzanregung zwischen Strahler und Antikathode eine Al-Folie von 0,03 mm Dicke eingeschaltet. Bei der verwendeten Spannung von 60 kV absorbiert sie sicher alle von der Antikathode diffus reflektierten Elektronen*. Im Verlauf der Versuche zeigte sich aber, daß bei reiner Fluoreszenzanregung die Intensität der sekundären Eigenstrahlung sehr gering ausfiel. Da unter diesen Umständen die Belichtungszeiten bei Gehalten von 1% und weniger unhaltbar geworden wären, wurde für alle weiteren Aufnahmen die Al-Folie zwischen Röhre und Strahler entfernt.

Um ein Bild von der Leistungsfähigkeit der Apparatur bei gemischter Anregung zu geben, sei erwähnt, daß man bei stillstehendem Kristall unter Benutzung eines Sekundärstrahlers mit Nd_2O_3-Belag in etwa 20 Minuten bei 10 mA und 45 kV gut sichtbare Nd $L\alpha_1$-Linien erhielt. Im allgemeinen betrug die Expositionsdauer je nach der Konzentration der aufzunehmenden Elemente bei 10 mA und 60 kV etwa 6 bis 35 mA-Std. für 1° Kristallschwenkung.

Die Sekundärstrahler. Beim Herstellen der pulverisierten Mischungen wurde darauf geachtet, daß, sobald von irgendwelchen Substanzen eine größere Anzahl von Aufnahmen angefertigt werden sollte, genügende Mengen eingewogen wurden. Die Abänderungen in der Konzentration eines Bestandteils wurden dann durch Zusatz einer berechneten Menge der betreffenden Komponente bewirkt. Auf diese Weise wurde erreicht, daß beim Vorliegen einer Mischung von z. B. drei Komponenten das Konzentrationsverhältnis zwischen zwei stets das gleiche blieb, so daß

* Nach B. F. J. Schonland (Proc. Roy. Soc. **108**, 187, 1925) kann man die dazu nötige Foliendicke zu 0,022 mm, nach H. Kulenkampff (Ann. d. Phys. **80**, 261, 1926) zu 0,026 mm berechnen.

man durch Vergleich des Intensitätsverhältnisses der zugehörigen Linien eine sichere Kontrolle über etwa vorliegende Unregelmäßigkeiten gewann.

Die gut homogenisierten Mischungen wurden mit Zaponlack zu einem Brei angerührt und dieser auf ein ebenes, auf der Vorderseite aufgerauhtes Aluminiumblech aufgetragen. Die Größe der so entstandenen Substanzschicht betrug 12 cm^2, wovon etwa 6 cm^2 wirksam in den Spektrographen hineinstrahlten. Die Dicke der Schicht war bei allen Strahlern größer als 0,1 mm.

Ein Vorteil der großen wirksam strahlenden Oberfläche ist es, daß sich etwa vorhandene Ungleichmäßigkeiten der Mischung nur wenig bemerkbar machen. Während bei den gewöhnlichen Aufnahmen, bei denen sich die Analysensubstanz auf der Antikathode befand, ab und zu trotz möglichst vollkommener Homogenisierung der Mischung ganz erheblich ungleichmäßig geschwärzte Linien auftraten, konnten bei den Filmen der Fluoreszenzmethode Unregelmäßigkeiten nur in ganz geringem Grade gefunden werden.

C. Versuchsergebnisse.

Untersuchung der gemischten Anregung und Temperaturmessung. Da die charakteristische Strahlung der Analysensubstanz teils durch primäre Röntgenstrahlung, teils durch die von der Antikathode diffus reflektierten Elektronen angeregt wurde, galt es festzustellen, wie groß die Anteile der Sekundärintensität waren, die auf diese beiden Anregungsarten entfielen.

Von einem bestimmten Strahler wurden unter möglichst konstanten Bedingungen (60 kV, 10 mA) zwei Aufnahmen angefertigt, die sich voneinander dadurch unterschieden, daß bei einer zwischen Antikathode und Radiator eine Al-Folie von 0,03 mm Stärke eingeschaltet wurde, die sämtliche diffus reflektierten Elektronen absorbierte. Da die Filme nicht gleich lang belichtet werden konnten, wurden die Linienschwärzungen auf gleiche Expositionsdauer (30 mA-Std.) umgerechnet, wobei die Schwärzung bei konstanter Röhrenspannung proportional der mA-Stundenzahl angenommen wurde. Aus dem Verhältnis der Schwärzungen bei gemischter und bei reiner Fluoreszenzanregung kann man nun leicht den Prozentsatz berechnen, der auf letztere entfällt. Aus der Tabelle 6 folgt, daß im Mittel nur 14 % der gesamten Anregung durch die primäre Röntgenstrahlung bewirkt wurde.

Da also ein wesentlicher Teil der Anregung durch die gestreuten Elektronen bewirkt wurde. war es unumgänglich notwendig, nachzuprüfen,

ob die Substanzschicht nicht etwa unzulässig erwärmt wurde. Zu diesem Zwecke wurde auf der Oberfläche eines Strahlers die eine Lötstelle eines Kupfer-Konstantan-Thermoelements aus 0,1 mm starken Drähten befestigt.

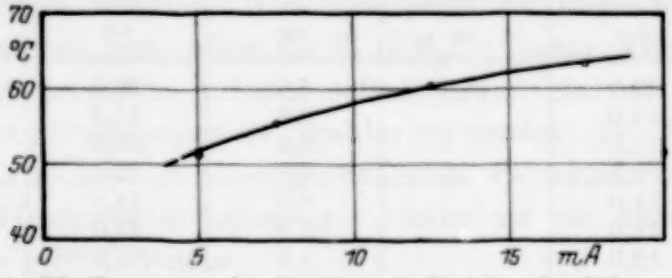


Fig. 4. Die Temperatur des Strahlers als Funktion des Röhrenstromes bei konstanter Röhrenspannung von 60 kV.

Die zweite Lötstelle befand sich in einem Ölbad von konstanter Temperatur. Die so bei verschiedenen Betriebsbedingungen gemessenen Temperaturen an der Oberfläche des Strahlers sind in den Tabellen 7 und 8 und in den Kurven der Fig. 4 und 5 angegeben.

Die Abhängigkeit der Strahlertemperatur von Röhrenstrom und Röhrenspannung bei gemischter Anregung geben die Kurven der Fig. 4 und 5 an. Bei den normalen Betriebsbedingungen von 60 kV und 10 mA beträgt die Temperatur der Strahleroberfläche maximal 60° C. Diese

Tabelle 6.

Linie	Expositionszeit mA-Std.	Zwischenschaltung von	Schwärzung gemessen	Schwärzung korrigiert	Schwärzung relativ	Fluoreszenzanregung %
Ta L β_1	20	—	$0{,}40_5$	$0{,}60_7$	1,0	—
Os L α_1			$0{,}54_3$	$0{,}81_3$	1,0	—
Ta L β_1	25	4 μ Al	$0{,}44_0$	$0{,}52_7$	$0{,}86_7$	—
Os L α_1			$0{,}54_7$	$0{,}65_6$	$0{,}80_7$	—
Ta L β_1	30	30 μ Al	$0{,}08_6$	$0{,}08_6$	$0{,}14_1$	14,1
Os L α_1			$0{,}10_9$	$0{,}10_9$	$0{,}14_4$	13,4

Tabelle 7. Strahlertemperatur bei Zwischenschaltung von 8 μ Al.

Spannung kV	Strom mA	$t_{Öl}$ °C	$t_{Str.} - t_{Öl}$ °C	$t_{Strahler}$ °C	Antikathodenstellung, Winkel m. Primärstrahlrichtung Grad
37,3	11,5	19,0	0,3	19,3	15
52,0	12,0	19,0	2,1	21,1	15
61,5	12,0	19,0	7,0	26,0	15
		19,1	9,7	28,8	30
		19,2	10,7	29,9	45
		19,3	11,6	30,9	60
		19,4	12,1	31,5	90

Tabelle 8. Strahlertemperatur bei Zwischenschaltung von 0,02 mm Al.

Spannung kV	Strom mA	$t_{Öl}$ °C	$t_{Str.}-t_{Öl}$ °C	$t_{Strahler}$ °C	Antikathodenstellung, Winkel m. Primärstrahlrichtung Grad
61,5	12,0	18,0	8,6	26,6	90
61,5	12,0		8,6	26,6	60
61,5	11,5		8,3	26,3	45
61,5	11,5		7,8	25,8	30
61,5	11,0		6,7	24,7	15
47,2	14,0		5,0	23,0	15
32,5	12,0		4,0	22,0	15

geringe Erwärmung kann, abgesehen von ganz leichtflüchtigen Substanzen, nie Anlaß zu Fehlresultaten geben, die auf chemische Veränderungen des Stoffes durch Erwärmung zurückzuführen wären.

Die Tabellen 7 und 8 geben die Resultate der Temperaturmessung bei zwischengeschalteter Aluminiumfolie wieder. Sowohl die 8 μ als auch die 20 μ starke Folie vermögen nicht sämtliche Elektronen zu absorbieren, wie man aus dem Gang der Strahlertemperatur mit der Antikathodenstellung erkennen kann. Doch hält sich die Temperaturerhöhung von 12,1 bzw. von 8,6° C in sehr bescheidenen Grenzen. Da sich die Röntgenröhre trotz guter Kühlung erwärmte und da sie sich samt Strahler ferner in der Nähe der mit Gas geheizten Quecksilberdampfpumpe befand muß noch ungefähr ein Drittel* der gemessenen Temperaturerhöhung auf allgemeine Erwärmung durch Wärmestrahlung und -leitung zurückgeführt werden. Die Tabellen zeigen ferner, daß der Anteil der Kathodenstrahlenanregung bei streifender Abnahme des Röntgenstrahlenbündels von der Antikathode wesentlich kleiner wird. Eine schiefe Stellung der Antikathode ist also dann sehr zweckmäßig, wenn man die Strahlertemperatur möglichst niedrig halten will.

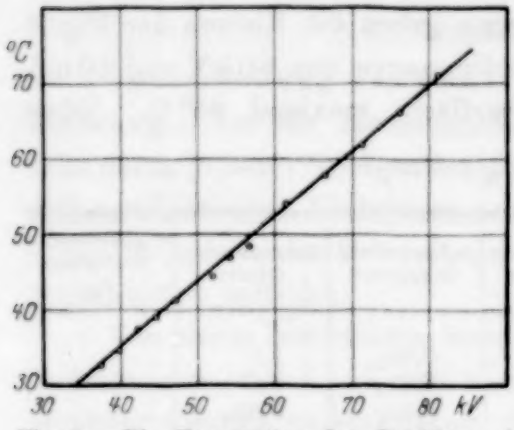


Fig. 5. Die Temperatur des Strahlers als Funktion der Röhrenspannung bei konstantem Röhrenstrom von 7 mA.

* Dies wurde auf verschiedene Weise bestimmt: Es wurde einmal die Strahlertemperatur bei Zwischenschaltung von etwa 0,8 mm Be gemessen, die Temperaturerhöhung betrug dabei 2,3° C. Einmal wurde die Temperatur der Wandung gemessen und die Temperaturerhöhung dabei zu 3,5 bis 3,8° C bestimmt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß auch bei gemischter Anregung der Sekundärstrahlung die Probensubstanz nicht unzulässig erwärmt wird. Auch eine Analyse von Lösungen ist daher prinzipiell möglich. Um dies praktisch nachzuweisen, wurden einige Aufnahmen von einer $CuCl_2 . 2\,H_2O$-Lösung angefertigt. Das Kupferchlorid wurde in Alkohol aufgelöst und ein mit dieser Lösung durchtränktes Filtrierpapier als Strahler verwendet. Das Ergebnis unterschied sich in nichts von einer gewöhnlichen Pulveraufnahme. Statt die Lösung in Filtrierpapier aufzusaugen, kann sie zur Aufnahme auch in eine Küvette gefüllt werden.

Sn-Sb-Analyse nach Coster und Nishina. Bei der Untersuchung eines SnO_2-Sb_2O_5-Gemisches nach der gewöhnlichen Emissionsmethode mit Kathodenstrahlanregung im ersten Teile der Arbeit wurde der Einfluß des $CaSO_4$-Zusatzes auf eine Verhinderung des Wegdampfens der Sb-Atome von der Antikathode zurückgeführt. Zur weiteren Prüfung wurde die Analyse an den beiden schon früher benutzten Mischungen $SnO_2 + \frac{1}{2} Sb_2O_5$ ohne und mit 50% $CaSO_4$-Zusatz nach der Fluoreszenzmethode nochmals wiederholt.

Das Resultat bestätigte die Erwartung; das Intensitätsverhältnis der $L\alpha_1$-Linien war jetzt auch ohne jeden Gipszusatz 1 : 1 gegenüber 1 : 6 bei der Analyse mit Kathodenstrahlanregung. Dieses Ergebnis beweist nochmals, daß unter dem Einfluß des Elektronenbombardements Sb-Atome im Verlauf der Exposition die Antikathode verlassen. Bei der Fluoreszenzmethode werden dagegen die ursprünglichen Konzentrationsverhältnisse nicht geändert, da eine wirkliche Erwärmung der Probensubstanz wegfällt.

Die Mischung 50% ($SnO_2 + \frac{1}{2} Sb_2O_5$) + 50% $CaSO_4$ ergab ein Linienverhältnis Sb : Sn sowie 1 : 1,16 (gegenüber 1 : 2 bei Kathodenstrahlanregung). Die Veränderung des Intensitätsverhältnisses durch den Gipszusatz wird verständlich, wenn man die gegenseitige Lage der Sn- und Sb-Absorptionskanten und der Ca $K\beta_1$-Linie beachtet (Sn L_1 3147 X-E., Sb L_1 2994 X-E., Ca $K\beta_1$ 3083 X-E.). Die β_1-Linie des Ca regt die Sn-Strahlung an. Bei höherem Gipszusatz würde die Sn-Linie noch mehr verstärkt werden, so daß sich hier gerade ein entgegengesetzter Gang des Linienverhältnisses mit dem Gipsgehalt ergibt wie früher.

Die letzte Aufnahme zeigt eine auch bei der Fluoreszenzmethode mögliche Fehlerquelle, die Anregung einer Eigenstrahlung durch eine

andere *. Im allgemeinen wird sie durch geeignete Wahl der Vergleichssubstanz vermieden werden können.

Untersuchung einer Ti-V-Mischung. Eine größere Versuchsreihe verfolgte den Zweck, das Intensitätsverhältnis der $K\alpha$-Linien von V und Ti in Abhängigkeit von der Linienschwärzung, der Röhrenspannung und von fremden Beimengungen zu untersuchen **.

Tabelle 9.

Mischung	Schwärzung	Linienverhältnis Ti $K\alpha$: V $K\alpha$
Ti-V	$0{,}4_0$	1,58 : 1
	$0{,}9_3$	1,61 : 1
	$1{,}4_8$	1,58 : 1
Mischung	**Spannung kV**	**Linienverhältnis Ti $K\alpha$: V $K\alpha$**
Ti-V	42,4	1,70 : 1
	61,5	1,58 : 1
	86,0	1,46 : 1
Mischung	**Beimengung**	**Linienverhältnis Ti $K\alpha$: V $K\alpha$**
Ti-V + 6 Fe	Eisen	1,53 : 1
Ti-V + 6 W	Wolfram	1,71 : 1

Die Abhängigkeit des Linienverhältnisses von der absoluten Schwärzung wurde bis zu Schwärzungswerten von 1,5 untersucht. Bis dahin ergab sich, wie Tabelle 9 zeigt, bei dem verwendeten doppelseitig begossenen Doneofilm und Metol-Hydrochinon-Entwicklung (1 : 3, 5 Min., 18° C) das Intensitätsverhältnis als unabhängig vom Schwärzungsgrad der Linien.

Für die Untersuchung der Abhängigkeit von der Spannung wurden Aufnahmen bei drei verschiedenen Röhrenspannungen angefertigt. Die Ti $K\alpha$-Linie wird mit zunehmender Spannung gegenüber der V-Linie schwächer, doch ist der Spannungseinfluß nicht so groß, daß unvermeidliche Schwankungen der Spannung während einer Aufnahme störend

* Stintzing schlug zu ihrer Vermeidung die „Nebeneinandermethode" vor, deren Charakteristikum darin besteht, daß Analysen- und Vergleichssubstanz voneinander getrennt auf die Antikathode gebracht und nacheinander exponiert werden. Praktische Erfahrungen liegen bisher noch nicht vor.

** Vgl. hierzu auch R. Glocker und H. Schreiber, l. c.

wirken, was auch aus wiederholten Aufnahmen des gleichen Präparats hervorging (Tabelle 10).

Die Beeinflussung des Linienverhältnisses durch fremde Beimengungen wurde für die praktisch wichtigen Fälle eines Fe- und W-Zusatzes untersucht, wobei eine geringe Einwirkung in dem theoretisch erwarteten Sinne festgestellt wurde.

Bei der Wirkung der Zusätze zu der Ti-V-Mischung kann die des Eisens auf eine ungleiche Anregung der Ti- und V-Strahlung durch die

Tabelle 10.

Mischung	Schwärzungsverhältnis	
	gemessen V $K\alpha$: Ba $L\beta_1$	im Mittel V $K\alpha$: Ba $L\beta_1$
V + 0,56 Ba	1 : 1,02	1 : 1,01
	1 : 1,02	
	1 : 0,99	
	1 : 1,04	
	1 : 0,97	
	1 : 1,02	
	1 : 1,00	
V + 0,56 Ba + 6 W	1 : 1,05	1 : 1,05
V-Stahl ohne Eisen mit $BaCO_3$	1 : 1,18	1 : 1,17
	1 : 1,16	

Eisenstrahlung zurückgeführt werden. Der dadurch bewirkte Fehler ist relativ klein und wird bei anderer geeigneterer Wahl der Vergleichssubstanz (Ba statt Ti) praktisch verschwinden. Der W-Zusatz ändert das Intensitätsverhältnis nur um etwa 7%, während es sich, als die Probenstoffe auf der Antikathode aufgerieben waren, bei sonst gleichen Bedingungen um etwa 60% geändert hatte.

Analyse eines V-Stahles. Wird als Vergleichslinie statt der Ti $K\alpha$-Linie die $L\beta_1$-Linie von Barium benutzt, so liegen hinsichtlich des Einflusses von fremden Beimengungen auf das Intensitätsverhältnis der betrachteten Linien wesentlich günstigere Bedingungen vor, da die betreffenden Absorptionskanten von Ba und V näher beieinander liegen als die von Ti und V. So ist die Wirkung eines W-Zusatzes zu einer Vanadium-Bariumcarbonat-Mischung bei dem auf ein V-Atom wiederum sechs W-Atome kamen, von der Größenordnung des Meßfehlers (Tabelle 10).

Aus diesem Grunde wurde auch zu einer beabsichtigten V-Analyse eines Stahles als Vergleichslinie die Ba $L\beta_1$-Linie gewählt. Da also

keine korrespondierenden Linien miteinander verglichen wurden, mußte zunächst das zu gleicher Linienschwärzung notwendige Mischungsverhältnis der beiden Komponenten (V-Metall von dem Reinheitsgrad 95,5 % und Bariumcarbonat, Fabrikat Merck pro analysi) empirisch bestimmt werden. Es ergab sich, daß eine stöchiometrische Mischung V + 0,56 Ba (das sind 64,0 At.-% V + 36,0 At.-% Ba) Linien von gleicher Schwärzung lieferte. Ein Vorteil dieser rein empirischen Bestimmung ist es, daß experimentell schon alle Faktoren, die Einfluß auf die Messung des Intensitätsverhältnisses der betrachteten Strahlungen haben, berücksichtigt sind, so daß hier alle rechnerischen Korrekturen für verschiedene photographische Wirksamkeit, verschiedenes Reflexionsvermögen des Kristalls und verschiedene Absorption in der Spaltbedeckung wegfallen, wenn die apparatelle Anordnung für die verschiedenen Aufnahmen dieselbe bleibt. Letzteres war bei den folgenden Analysen der Fall.

Der zu analysierende Stahl hatte die auf S. 627 angegebene Zusammensetzung. Da der V-Gehalt nur 1 % betrug, wurde zwecks Verkürzung der Expositionszeit der größte Teil des Eisens durch heiße Salzsäure vorher abgetrennt. Dann wurde so viel Barium in Form des Carbonats zugegeben, daß abgesehen von den übrigen Bestandteilen eine Mischung von der Zusammensetzung 64,0 At.-% V + 36,0 At.-% Ba entstand. Ein damit hergestellter Strahler wurde für V $K\alpha$ und Ba $L\beta_1$ belichtet. Hierbei betrug bei 60 kV und 10 mA die Expositionszeit 80 mA-Std. bei einem Grad Kristallschwenkung. Das Ergebnis dieser Analyse samt dem einiger vorbereitender Aufnahmen enthält Tabelle 10.

Da der untersuchte V-Stahl einen großen W-Gehalt besitzt, ist zur Berechnung des V-Prozentsatzes der Wert V : Ba = 1 : 1,05 zu benutzen. Man erhält damit einen im Stahl röntgenspektroskopisch nachgewiesenen V-Gehalt von 0,9 % gegenüber einem chemisch-kolorimetrisch bestimmten Sollwert von $1{,}0 \pm 0{,}1$ %.

Die beschriebene Analyse läßt erkennen, wie wichtig eine Kombination von chemischen und röntgenspektralanalytischen Methoden sein kann. Zum quantitativen Nachweis des Vanadiums im unvorbereiteten Stahl hätte hier ein Mehrfaches der Expositionszeit aufgewendet werden müssen, während es durch die Behandlung des Stahles mit Salzsäure leicht gelang, die notwendige Expositionszeit ganz beträchtlich herabzusetzen.

Analysen von Gemischen aus seltenen Erden. Da die rein chemische Mengenbestimmung und Trennung von seltenen Erden große Schwierigkeiten bietet, wurde als weiteres Anwendungsbeispiel eine

Analyse von Gemischen aus Praseodym und Neodym durchgeführt. Zur Verfügung standen die reinen Oxyde Pr_6O_{11} und Nd_2O_3, ferner vier Gemische aus diesen Oxyden, die die Elemente in den Verhältnissen Pr : Nd = 1 : 1, 1 : 3, 1 : 5 und 8 : 1 enthielten*. Als Zumischstoff wurde wieder $BaCO_3$ (Präparat Merck pro analysi) gewählt, als Vergleichslinie die $L\beta_2$-Linie des Ba, die zwischen den $L\alpha_1$-Linien von Nd und Pr liegt und so die gleichzeitige Bestimmung der beiden Elemente gut ermöglicht. Es wurden also wieder nicht korrespondierende Linien miteinander verglichen. Da aber diesmal die zu vergleichenden Linien derselben Serie angehörten, konnte von den Intensitätsangaben von Jönsson** Gebrauch gemacht werden, wonach sich die Intensität von $L\alpha_1 : L\beta_2$ wie 100 : 20 verhält. Demgemäß wurden Mischungen aus Bariumcarbonat und Praseodym- bzw. später noch Neodymoxyd hergestellt, die die folgenden Zusammensetzungen hatten:

$$85{,}6\,\%\ BaCO_3 + 14{,}4\,\%\ Pr_6O_{11} \quad \text{oder} \quad 5{,}13\ Ba + Pr$$

und

$$14{,}0\,\%\ Nd_2O_3 + 86{,}0\,\%\ BaCO_3 \quad \text{oder} \quad Nd + 5{,}25\ Ba.$$

Mit diesen Mischungen wurden Sekundärstrahler hergestellt und belichtet.

Bei der Mischung Pr + 5,13 Ba ergab sich ein Schwärzungsverhältnis $Ba\,L\beta_2 : Pr\,L\alpha_1 = 1 : 0{,}99_8$. Die später als Kontrolle belichtete Aufnahme der Mischung Nd + 5,25 Ba ergab dagegen $Nd\,L\alpha_1 : Ba\,L\beta_2 = 0{,}72_8 : 1$, welches Verhältnis sich bei der Berücksichtigung des größeren Ba-Gehaltes dieser Mischung zu $0{,}74_5 : 1$ für eine der ersten analoge Mischung Nd + 5,13 Ba abändern würde.

Den zu untersuchenden Substanzen wurde nun jeweils so viel Bariumcarbonat zugesetzt, daß ein Schwärzungsverhältnis $Ba\,L\beta_2 : Pr\,L\alpha_1 = 1 : 0{,}99_8$ zu erwarten war. Mit diesen Mischungen hergestellte Strahler gaben die in Tabelle 11 zusammengestellten Analysenergebnisse.

Im allgemeinen stimmen die röntgenanalytisch gefundenen Atomverhältnisse mit den tatsächlichen gut überein (2,88 statt 3,0 bzw. 4,85 statt 5,0) mit Ausnahme von folgenden zwei Fällen:

Es fällt auf, daß die an dritter Stelle angeführte Aufnahme der Mischung Pr + Nd + 5,13 Ba bei wiederholter Bestimmung Prozentgehalte an Nd ergibt, die weit außerhalb der Fehlergrenzen liegen.

---

* Herrn Prof. Dr. v. Hevesy bin ich für die Überlassung der genannten Stoffe sehr zu Dank verpflichtet.

** E. Jönsson, ZS. f. Phys. **36**, 426, 1926.

Tabelle 11.

Mischung	Mischung enthält		Röntgenspektroskopisch gefunden		Aus den Röntgenspektrogrammen berechnetes Atomverhältnis.
	% Pr	% Nd	% Pr	% Nd	Nd : Pr
Pr + 5,13 Ba⁺	11,9	—	—	—	—
Pr + Nd	41,7	42,6	—	—	—
Pr + Nd + 5,13 Ba⁰ .	10,4	10,8	11,1	13,8	1,20 : 1
Pr + Nd + 5,13 Ba . .	10,4	10,8	$10{,}3_5$	12,6	1,19 : 1
Pr + 3 Nd + 5,13 Ba⁰ .	8,3	25,7	8,9	26,5	2,88 : 1
Pr + 5 Nd + 5,13 Ba .	6,9	35,6	6,7	33,7	4,85 : 1
8 Pr + Nd + 8 . 5,13 Ba	11,7	1,5	11,4	1,9?	1 : 6,3 ?
8 Pr + Nd + 8 . 5,13 Ba	11,7	1,5	11,5	1,8?	1 : 6,5 ?
Nd + 5,25 Ba⁺	—	12,0	—	—	—
Pr + Nd⁺	41,7	42,6	—	—	1 : 1
Pr + Nd + 5,13 Ba⁺ .	10,4	10,8	$9{,}9_7$	10,9	1,08 : 1

⁺ Selbst aus den einzelnen Komponenten zusammengesetzt.

⁰ Geringe Schwärzungen, relativ großer Photometrierfehler.

Möglicherweise war bei der Zusammensetzung der zur Verfügung gestellten Ausgangsmischung mit dem Atomverhältnis Pr : Nd = 1 : 1 (Sollwert) ein Irrtum unterlaufen. Zur Prüfung dieser Frage wurde aus den reinen Oxyden selbst eine Mischung Pr : Nd = 1 : 1 (in der Tabelle an vorletzter Stelle) angesetzt und diese analysiert. Das Ergebnis, das die letzte Aufnahme der Tabelle 11 angibt, bestätigt diese Vermutung.

Bei der Mischung mit 8 Pr-Atomen auf ein Nd-Atom ist es nicht angängig, den Prozentgehalt von Pr und Nd aus einer einzigen Aufnahme zu bestimmen. Hier ist die Intensität der beiden $L\alpha_1$-Linien so stark voneinander verschieden, daß die photographische Platte das richtige Schwärzungsverhältnis nicht wiedergeben kann. Bei derartigen Konzentrationsunterschieden müßte jedes Element gesondert bestimmt werden, indem einmal die für Pr angemessene Menge Bariumcarbonat zugemischt und einmal zur Bestimmung von Nd eine besondere Mischung angesetzt wird.

Analyse von Platinmetallen. Ein für die Praxis wichtiger Fall ist auch die Analyse der Platinmetalle, bei denen die chemische Analyse auf große Schwierigkeiten stößt. Mit Vorteil ist deshalb hier die Röntgenspektralanalyse anzuwenden. Da es sich meistens darum handelt, die Verunreinigungen des Platins mit Osmium und Iridium festzustellen, wurde die Fluoreszenzmethode auf die Bestimmung des Osmium- und Iridiumgehalts angewendet. Zu diesem Zwecke wurden aus den reinen Elementen Pt, Ir und Os Mischungen mit verschiedenen Prozentgehalten

der Metalle angesetzt*. Als Zumischstoff wurde Tantal gewählt, dessen $L\beta_1$-Linie (1323 X-E.) zwischen Pt $L\alpha_1$ (1310 X-E.) und Ir $L\alpha_1$ (1348 X-E.) liegt**. Empirisch ergab sich, daß eine Testmischung von 30,55 At.-% Ir + 69,45 At.-% Ta oder Ir + 2,27 Ta ein Linienverhältnis

$$\text{Ta } L\beta_1 : \text{Ir } L\alpha_1 = 1 : 1{,}09_6$$

liefert. Die weiteren Ergebnisse der Aufnahmen zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 12.

Mischung	Mischung enthält		Röntgenspektroskopisch bestimmt	
	% Ir	% Os	% Ir	% Os
Ir + 2,27 Ta	31,9	—	—	—
0,99 Pt + Ir + 1,01 Os	33,3	33,3	—	—
0,99 Pt + Ir + 1,01 Os + 2,27 Ta	19,5	19,5	20,3	20,2
			20,9*	21,0*
			19,2	19,0
14,85 Pt + Ir + 0,675 Os + 2,27 Ta	5,3	3,5	5,5	3,7
17,8 Pt + Ir + 1,01 Os + 2,27 Ta	4,5	4,5	4,4	4,4

* Kleine Schwärzung, großer Photometrierfehler.

Die Röntgenanalyse ergibt eine recht gute Übereinstimmung mit den Sollwerten; die Abweichung beträgt maximal 5% vom Resultat. Es ist eine wesentliche Eigenschaft einer Röntgenanalyse, daß auch bei kleinen Konzentrationen der prozentuale Fehler der Bestimmung nicht größer wird.

Der Berechnung der Ir-Prozentgehalte aus den Schwärzungsverhältnissen wurde der Wert $\text{Ta } L\beta_1 : \text{Ir } L\alpha_1 = 1 : 1{,}09_6$ zugrunde gelegt, den die Testmischung 30,55 At.-% Ir + 69,45 At.-% Ta lieferte. Die Berechnung selbst geschah mittels einer einfachen Beziehung, die im folgenden für einen allgemeinen Fall angegeben wird. Hierbei sollen c_i Atomprozente, g_i Gewichtsprozente bedeuten.

Bezieht sich nun der Index 1 auf das nachzuweisende Element, 2 auf das zugesetzte Vergleichselement und 3, 4 ... usw. auf beliebige Elemente und gibt eine Testmischung der Zusammensetzung $c_1 + c_2$ ein Linienverhältnis $L_1 : L_2 = a : b$, während die Analysenmischung

$$c_1^x + c_2^x + c_3^x + c_4^x + \cdots$$

* Die Elemente Pt, Ir und Os wurden freundlicherweise von der Firma W. C. Heraeus G. m. b. H., Hanau zur Verfügung gestellt, wofür ich zu Dank verpflichtet bin.

** Herrn Dr. Hausser, Berlin bin ich für die Überlassung des Tantals zu Dank verpflichtet.

ein Linienverhältnis $L_1 : L_2 = m : n$ gibt, so beträgt der zu bestimmende Prozentsatz

$$c_1^x = \frac{c_1}{c_2} c_2^x \frac{m\,b}{n\,a}.$$

Um den Atomprozentsatz des zugesetzten Vergleichselements angeben zu können, müßte der Analysenstoff schon hinsichtlich seiner qualitativen und quantitativen Zusammensetzung bekannt sein. Für den aber wirklich vorliegenden Fall, daß von der Analysenmischung nur die Art des nachzuweisenden Elements sowie ferner noch der Gewichtsprozentgehalt des zugesetzten Vergleichselements bekannt ist, kann man die Formel noch umformen zu

$$\frac{g_1^x}{A_1} = \frac{c_1}{c_2} \frac{g_2^x}{A_2} \frac{m\,b}{n\,a}.$$

Bei der Anwendung dieser Beziehung muß beachtet werden, daß sich g_1^x auf die Analysenmischung bezieht und gegebenenfalls auf die ursprüngliche Substanz erst reduziert werden muß.

D. Diskussion der Fehlerquellen der Methode.

Für die bei den beschriebenen Versuchen benutzten Mischungen betrug die durchschnittliche Einwage etwa 250 bis 350 mg. Nimmt man ungünstigerweise an, daß bis auf 0,5 mg genau gewogen wurde, so beträgt der Wägefehler beim Zusetzen des Vergleichsstoffes maximal 0,2 %.

Waren die einzelnen Komponenten eingewogen, so wurde das Präparat durch Schütteln und Durcheinandermengen im Mörser homogenisiert. Im Durchschnitt wurde jedes Präparat etwa 20 Minuten auf diese Weise behandelt. Trotzdem aber ist es möglich, daß eine vollkommen homogene Mischung nicht erreicht werden konnte. Dies würde zur Folge haben, daß an verschiedenen Stellen des Strahlers die Zusammensetzung des Präparats etwas verschieden wäre. Durch die große wirksam strahlende Substanzfläche wird zwar der Einfluß dieser Fehlerquelle auf das Resultat ganz erheblich herabgemindert, man kann aber nicht erwarten, daß er quantitativ aufgehoben wird. — Das homogenisierte Material wurde mit Zaponlack und Amylacetat zu einem Brei angerührt und auf das aufgerauhte Strahlerblech aufgetragen. In dieser Zubereitung können wiederum einige Fehler des Analysenergebnisses ihren Ursprung haben. So ist es möglich, daß die Teilchengröße der einzelnen Komponenten verschieden ist. Bei der im allgemeinen nicht allzu dicken Substanzschicht eines Strahlers (stets sicher $> 0{,}1$ mm, aber

$<$ 0,5 mm) könnte dies wieder ungleiche Linienschwärzung zur Folge haben. Für einen ungleichmäßigen Schwärzungsverlauf über die Längsrichtung einer Linie können also sowohl ungenügende Homogenisierung als auch verschiedene Teilchengröße verantwortlich gemacht werden. Der dadurch bedingte Fehler in der Konzentrationsbestimmung ist ziemlich groß. Er konnte an Hand von öfteren Photometrierungen eines Films an verschiedenen Stellen zu durchschnittlich 3 bis 4 % geschätzt werden.

Eine andere wohl fast stets zutreffende Möglichkeit ist die, daß die verschiedenen Teilchen verschiedenes Gewicht haben. Dies hat beim Trocknen des angemachten Breies eine Entmischung des Präparats zur Folge, weil die schweren Teilchen, solange die aufgetragene Schicht noch frisch ist, nach unten sinken werden. Dadurch wird eine größere Konzentration desjenigen Elements vorgetäuscht, das in den leichteren Teilchen enthalten ist. Da eine Vermeidung dieses Fehlers durch schnelle Trocknung wegen entstehender Risse und Sprünge nicht möglich war, wurde versucht, ihn dadurch klein zu halten, daß der Brei möglichst dickflüssig angerührt wurde, so daß die Beweglichkeit der Teilchen zu einem großen Teile aufgehoben ist.

Die Betriebsbedingungen waren für sämtliche Analysen die gleichen: 10 mA Röhrenstrom bei einer Parallelfunkenstrecke Spitze–Spitze von 10 cm, was einer Spannung von 61,5 kV entspricht. Doch gelten diese Angaben, insbesondere die der Spannung nur für den Durchschnitt. Infolge von Netzschwankungen oder Gasausbrüchen und ähnlichen Unregelmäßigkeiten in der Ionenröhre unterlag die Spannung geringeren Schwankungen von etwa $\pm$ 0,5 bis 1 cm Funkenstrecke. Bei der Untersuchung der Abhängigkeit des Linienintensitätsverhältnisses von der Röhrenspannung (Tabelle 9) ergab sich bei $\pm$ 30 % Spannungsänderung eine Änderung des Schwärzungsverhältnisses Ti $K\alpha$: V $K\alpha$ um $\pm$ 7,6 %. Bei normalem Betriebe betrugen die maximalen Spannungsunterschiede nur $\pm$ 8 %. Unter der Annahme, daß der durch diese Schwankungen hervorgerufene Fehler* nur halb so groß ist wie der, der bei einer konstant abweichenden Spannung entstehen würde, würde die Abweichung des Linienverhältnisses vom Sollwert bei V und Ti höchstens 1 % betragen. Da aber bei den praktisch durchgeführten Analysen durch Wahl näher benachbarter Vergleichslinien stets günstigere Verhältnisse

* Die Dauer der maximalen Spannungswerte ist nur ein sehr kleiner Bruchteil der gesamten Expositionszeit.

geschaffen wurden, dürfte der Fehler, der auf Spannungsschwankungen zurückzuführen ist, 0,5 % nicht überschreiten.

Es ist oben gezeigt worden, daß trotz der gemischten Anregung keine erhebliche Temperaturerhöhung in der Substanzoberfläche eintritt, so daß ein Fehler in der Konzentrationsbestimmung durch einen Wärmeeffekt ausgeschlossen ist.

Während der Aufnahmen wurde der Spektrographenkristall, um reproduzierbare Verhältnisse zu bekommen, kontinuierlich geschwenkt. Bei den ausgeführten Analysen wurde meist so vorgegangen, daß für eine Aufnahmeserie einmal ein bestimmter Schwenkungsbereich sorgfältig eingestellt wurde. Sodann wurde jede Berührung des Kristalltisches und jede Verstellung des Triebwerkes peinlichst vermieden, und es wurden nur solche Aufnahmen zusammen ausgewertet, denen sicher ein und derselbe Drehbereich zugrunde lag. Trotzdem das Schwärzungsverhältnis zweier Linien gegen Unregelmäßigkeiten in der Kristalldrehung sehr empfindlich ist, konnte auf diese Weise erreicht werden, daß der etwa hierauf zurückzuführende Fehler zu vernachlässigen ist.

Naturgemäß ist auch in der Schwärzungsbestimmung selbst ein Fehler verborgen. Konnte früher bei direktem visuellem Vergleich zweier Schwärzungen nur eine Fehlergrenze von etwa $\pm$ 2 % eingehalten werden, so konnte diese durch den Umbau des Hartmannschen Mikrophotometers in ein Elektromikrophotometer nach Rosenberg im günstigsten Schwärzungsgebiet $S = 0{,}5$ bis $0{,}7$ auf etwa $\pm$ 0,3 %, also um eine volle Zehnerpotenz heruntergedrückt werden.

Eine weitere wesentliche Ungenauigkeit ist auf die Bestimmung des Plattenschleiers zurückzuführen, der von der gemessenen Schwärzung subtrahiert werden muß, um die reine Linienschwärzung zu erhalten. Hierbei ist es ein wesentlicher Vorteil der Fluoreszenzmethode vor der gewöhnlichen Emissionsmethode, daß der allgemeine Plattenschleier infolge des Bremsspektrnms um eine Größenordnung geringer ist. Bei der Photometrierung aber macht sich auch der geringe Schleier störend bemerkbar. Infolge der ungleichmäßigen Empfindlichkeit der Emulsion und vielleicht auch infolge unkontrollierbarer Entwicklereinflüsse wird der Plattenschleier vom Ort abhängig sein. Es erhebt sich nun die Frage, welcher Schleierwert von der Linienschwärzung zu subtrahieren ist. Im allgemeinen wurde so vorgegangen, daß als zu subtrahierender Wert der Mittelwert von zwei, in gleicher Entfernung rechts und links von der Linie gemessenen Schleierwerten gewählt wurde. Für jede

Linie wurde also ein besonderer Schleierwert bestimmt. Nur wenn die Linienschwärzung selbst genügend groß ist, so bewegt sich die Unsicherheit dieser Schleierbestimmung in mäßigen Grenzen. Der durch den Plattenschleier bedingte Meßfehler hängt stark von der absoluten Schwärzung der Linien ab. Bei Schwärzungen $> 0{,}4$ kann man ihn zu etwa 2% annehmen, bei kleineren Schwärzungen ist er entsprechend größer. Aus diesem Grunde wurden zu ausschlaggebenden Bestimmungen auch stets nur gut belichtete und möglichst klare Aufnahmen herangezogen.

Zieht man die einzelnen hier abgeschätzten Fehler zusammen, so kommt man im ungünstigsten Falle zu einem Gesamtfehler von etwa 7%. Ein Vergleich der oben angeführten Analysenresultate zeigt, daß diese Fehlergrenze vielfach erheblich unterschritten wurde.

Zusammenfassung.

1. Es werden die beiden Verfahren der Röntgenemissionsanalyse mit Kathodenstrahlenanregung, die Konzentrationsbestimmung durch Vergleichen korrespondierender Linien benachbarter Elemente und das empirische Zumischungsverfahren nach v. Hevesy und Coster hinsichtlich ihrer Fehlerquellen untersucht. Auch das zweite Verfahren vermag nicht sämtliche Fehlerquellen auszuschalten. So kann durch Debyeaufnahmen gezeigt werden, daß infolge der hohen Temperatur auf der Antikathode chemische Umsetzungen eintreten können, welche eine Abänderung des ursprünglichen Konzentrationsverhältnisses in der Oberflächenschicht des Präparates zur Folge haben. Damit bietet sich eine zwanglose Erklärung der von Coster und Nishina zuerst beobachteten störenden Wirkung von fremden Beimengungen.

2. Zur Vermeidung der hohen Erwärmung der Probensubstanz wird eine neue allgemein anwendbare Analysenmethode ausgebildet, bei der die Anregung der Eigenstrahlung durch primäre Röntgenstrahlung erfolgt. Eine völlige Ausschaltung der von der Antikathode diffus reflektierten Elektronen ist nicht erforderlich, da diese nur eine ganz geringe Temperaturerhöhung zur Folge haben, wie durch Versuche festgestellt wird. So ist z. B. auch die Aufnahme des Emissionsspektrums von Lösungen möglich.

3. Die neue „Fluoreszenzmethode“ wird an verschiedenen Beispielen geprüft (Sn-Sb-Mischung mit Gipszusatz nach Coster und Nishina, Ti–V-Mischung, Vanadiumstahl, Gemisch aus seltenen Erden, Platinmetalle) und festgestellt, daß fremde Beimischungen im Gegensatz zur

gewöhnlichen Emissionsmethode hier keinen oder nur einen ganz geringen Einfluß auf das Analysenergebnis haben.

4. Die Fehlerquellen der neuen Fluoreszenzmethode werden eingehend diskutiert und der mögliche Gesamtfehler in der Konzentrationsbestimmung eines Elements zu max. 7% ermittelt.

Es ist mir ein herzliches Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Glocker, für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für sein stetes Interesse und seine freundliche Unterstützung bei der Durchführung derselben meinen aufrichtigsten Dank zu sagen. Auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft habe ich für die Unterstützung dieser Arbeit durch Beschaffung von Apparaten zu danken.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium der Techn. Hochschule.

Zur Kritik und zum Verständnis der Quantentheorie*.

Von **E. Gaviola** in La Plata, zurzeit in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. September 1929.)

Eine konsequente undulatorische Deutung der Quantentheorie zeigt unter anderem, daß die Quantenbedingungen lediglich das Vorhandensein diskreter Frequenzen verlangen, ohne über Amplituden irgendetwas zu bestimmen. Amplituden können und dürfen nicht gequantelt werden. Sie müssen vielmehr, wenn Interferenz beschrieben werden soll, stetig veränderlich und beliebig teilbar sein. In einer undulatorischen Beschreibung gibt es keine „stationären" Zustände; es gibt nur Eigenfrequenzen. Das ist kein Widerspruch gegen das Plancksche Ergebnis von 1900.

Einführung.

Die Möglichkeit einer kausalen raumzeitlichen Beschreibung der Erfahrung ist in der letzten Zeit von mehreren Seiten verneint worden. Atomare Prozesse sollen Wahrscheinlichkeitsgesetzen gehorchen und quantentheoretische Beziehungen nur statistische Gültigkeit haben. Der Zweck der Arbeit besteht darin, zu zeigen, daß die Richtigkeit dieser Aussagen an den gleichzeitigen Gebrauch von zwei wesentlich verschiedenen Begriffssystemen gebunden ist: Viele Vorgänge können nämlich, wie bekannt, auf zwei sich scheinbar widersprechenden Wegen erklärt werden. Ich will versuchen zu zeigen, daß man zwei getrennte Begriffssysteme aufstellen kann, von denen jedes imstande ist, eine große Anzahl, wenn nicht alle physikalischen Vorgänge, zu deuten, und daß, solange man in einem von ihnen verbleibt, eine kausale raumzeitliche Beschreibung durchaus möglich erscheint. Nur beim Übergang von einem System zum anderen ist ein Bruch in der Beschreibung unvermeidlich und die in einem System berechneten Beziehungen können nur statistische Gültigkeit in dem anderen behalten.

Die konsequente Durchführung des dualen Standpunktes wird uns auch zu wichtigen Ergebnissen in bezug auf die Struktur des Elektrons und zu einem tieferen Verständnis der Frequenzbedingung $E = h\nu$ führen. Gleichzeitig werden wir sehen, daß das Auftreten der Planckschen Konstante h in der Quantentheorie eine Folge der dualen Begriffsaufstellung ist, im selben Sinne wie das Auftreten der Konstante c in der Elektrodynamik eine Folge der Zwiefachheit der Einheitssysteme ist. Die duale Betrachtung führt auch zu dem wichtigen Ergebnis, daß die Amplituden

* Eine vorläufige Mitteilung erschien in Nature, 20. April 1929.

der Schwingungen in einer undulatorischen Beschreibung als stetig veränderlich und nicht gequantelt angenommen werden müssen, was, wie gezeigt wird, kein Widerspruch gegen die Plancksche Hypothese ist.

Der fundamentale Charakter der dualen Beschreibung wird am besten aus der Betrachtung des Emissionsprozesses erkennbar, zu dem wir nun übergehen.

I. Dualität des Emissionsprozesses.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit* habe ich gezeigt, daß alle experimentellen Ergebnisse dafür sprechen, daß die Intensität des Leuchtens von Molekülen immer dann rein exponential abklingt, wenn die Dauer des Anregungsprozesses kurz gegen die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes ist, und wenn der Zustand, der das beobachtete Leuchten emittiert, als das unmittelbare Ergebnis der Anregung erreicht wird. Ich habe auch gezeigt, daß das Vorhandensein von „Dunkelzeiten" zwischen Anregung und Emission von keinem Experiment bewiesen wird und daß wahrscheinlich keine solche „Dunkelzeiten" existieren.

Das exponentielle Abklingen des Leuchtens ist vielleicht am besten durch die Versuche von W. Wien mit Kanalstrahlen gezeigt. Gewisse Unstimmigkeiten der Abklingungskurve kurz nach Passieren des Kanales sind nun in einer schönen, kürzlich erschienenen Arbeit von Port** behoben worden.

Es ist wohl bekannt, daß das exponentielle Abklingen des Leuchtens auf zwei verschiedene Arten gedeutet werden kann: Man kann erstens annehmen, in Analogie zu den radioaktiven Prozessen, daß die Anzahl der angeregten Moleküle exponentiell abklingt und daß die Dauer der eigentlichen Emissionsprozesse kurz gegen die Verweilzeit in den angeregten Zuständen ist, oder man kann sich zweitens den Vorgang auch so vorstellen, daß jedes Molekül im Moment der Anregung Licht auszusenden beginnt, es während der ganzen Lebensdauer des angeregten Zustandes ausstrahlt und daß die Intensität des bei jedem Molekül emittierten Lichtes exponentiell abklingt. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes würde im ersten Falle als Verweilzeit, im zweiten als Abklingzeit zu deuten sein. Es ist auch bekannt, daß viele Versuche gemacht worden sind, um zu entscheiden, welche von den beiden Möglichkeiten wirklich zutrifft.

a) Versuche, die für Abklingzeit sprechen. In einer Reihe von Interferenzuntersuchungen an Kanalstrahlen, in welchen die

* E. Gaviola, Phys. Rev. **33**, 1029, 1929.

** J. Port, Ann. d. Phys. **87**, 581, 1928.

Minimalkohärenzlängen an verschiedenen Teilen des leuchtenden Strahles bestimmt wurden, fand Rupp*, daß die Mindestabklingzeiten als von der Größenordnung der Leuchtdauer angenommen werden müssen, und er kam zu folgendem Ergebnis: „Eine Verweilzeit konnte aus den Interferenzbeobachtungen nicht festgestellt werden, ohne daß dadurch die Frage nach dem gleichzeitigen Bestehen zweier Zeiten — Abklingzeit und Verweilzeit — entschieden wäre."

Einstein** schlug zwei geistreiche Versuche vor, die entscheiden sollten, ob das (von einem im Kanalstrahl fortschreitenden Molekül zu verschiedenen Zeiten an verschiedenen Orten) ausgesandte Licht interferenzfähig war oder nicht. Diese Versuche wurden von Rupp*** ausgeführt mit dem Ergebnis, daß „interferenzfähiges Licht von einem Teilchen zu verschiedenen Zeiten an verschiedenen Orten emittiert wird", und Rupp folgerte, daß „die Ergebnisse für eine endliche (Interferenz-) Leuchtzeit des Atoms sprechen" und daß „ein Einfluß quantenhafter Vorgänge bei der Lichtemission sich in keinem Falle nachweisen läßt".

R. W. Wood**** führte vor mehreren Jahren einen Versuch aus, der zeigte, daß die Resonanzstrahlung mit dem primären erregenden Licht kohärent ist. Er fand nämlich, daß Quecksilberdampf, mit dem Lichte der Resonanzlinie 2537 bestrahlt, reguläre Reflexion zeigt, wenn die Dichte des Dampfes so groß ist, daß die mittlere Entfernung zweier Atome kleiner als die Wellenlänge des Lichtes ist. Um diesen Versuch zu beschreiben, muß man annehmen, daß jedes vom primären Licht erreichte Atom einen sekundären Wellenzug aussendet, welcher mit dem ersten in einer Phasenbeziehung steht, die für alle Atome die gleiche ist. Die Annahme einer „zufälligen" Verweilzeit ist mit dem Woodschen Versuch unvereinbar.

Die angeführten Versuche, zu denen noch mehrere hinzugefügt werden können, sprechen also für das Vorhandensein einer endlichen, meßbaren Abklingzeit, welche von der Größenordnung der mittleren Lebensdauer der angeregten Moleküle ist, und sie lassen die Annahme der Existenz einer endlichen, zufälligen Verweilzeit als unwahrscheinlich, der Versuch von Wood sogar als unmöglich erscheinen.

b) Versuche, die für eine Verweilzeit sprechen. Eine große Anzahl andersartiger Versuche können andererseits am einfachsten mit

---

* E. Rupp, Ann. d. Phys. **79**, 1, 1926.
** A. Einstein, Berl. Ber. 1926, S. 334.
*** E. Rupp, ebenda S. 341.
**** R. W. Wood, Phil. Mag. Juli 1909, Mai 1912, September 1916.

der Annahme einer endlichen Verweilzeit beschrieben werden. Die Möglichkeit der schrittweisen Anregung von Hg-Dampf (Versuche von Füchtbauer und Wood), wo höher angeregte Zustände der Atome bei aufeinanderfolgenden Absorptionsakten erreicht werden, zeigt, daß die Energie und der Impuls des ersten Absorptionsaktes in dem intermediären Zustande eine gewisse endliche Zeit verweilen muß, bis der zweite Absorptionsakt vollführt wird.

Die Elektronenstoßversuche von Franck und Hertz und Versuche, in denen optische und Stoßanregung kombiniert werden, um höhere Zustände zu erreichen, sprechen auch zugunsten der Annahme einer endlichen Verweilzeit, die von der Größenordnung der mittleren Lebensdauer der angeregten Moleküle sein muß. Die Annahme einer endlichen Abklingzeit ist vom Gesichtspunkte dieser Versuche unnötig und ihre Existenz unwahrscheinlich.

c) Leuchtdauer = Verweilzeit + Abklingzeit. In Anbetracht der Ergebnisse der beiden vorhergehenden Paragraphen scheint es natürlich anzunehmen, daß sich die Lebensdauer eines angeregten Zustandes aus der Summe von Verweil- und Abklingzeit zusammensetzt und daß beide von derselben Größenordnung sind. Diese Annahme wurde auch unter anderem von Palacios* vorgeschlagen. Nun hat Wien** gezeigt, daß, wenn sowohl Verweilzeit wie Abklingzeit von Null verschieden sind, die Ausleuchtkurve der Kanalstrahlen im Vakuum ein Maximum nach dem Passieren des Kanales aufweisen sollte, was im Widerspruch mit experimentellen Ergebnissen steht (J. Port, l. c.).

Wien hat auch gezeigt, daß die Annahme von Palacios zu der Erwartung führt, daß, wenn man den Druck des Gases erhöht, die Intensität des Leuchtens des Kanalstrahles bis zu einem Maximum steigen sollte, um dann bei weiterer Zunahme des Druckes wieder abzunehmen, was tatsächlich nicht zutrifft. Experimente zeigen vielmehr, daß die Intensität mit dem Drucke ständig wächst und sich einem konstanten Werte asymptotisch annähert. Diese Ergebnisse können mit der Annahme einer Verweilzeit oder einer Abklingzeit allein vereinbart werden, aber nicht mit der additiven Koexistenz beider. Das Wiensche Endergebnis ist, daß entweder

$$\text{Abklingzeit} < 0{,}01 \text{ Verweilzeit},$$

oder

$$\text{Verweilzeit} < 0{,}01 \text{ Abklingzeit}$$

---

* J. Palacios, Ann. d. Phys. **79**, 55, 1926.

** W. Wien, Handb. d. Exp.-Phys. **14**, 738—739; Ann. d. Phys. **76**, 109, 1925.

ist. Abkling- und Verweilzeit können also nicht von derselben Größenordnung sein. Die ganze Lebensdauer muß entweder Abkling- oder Verweilzeit sein.

d) Das Paradoxon. Nun, die Versuche von Rupp, Einstein und Wood in Verbindung mit den Ergebnissen von Wien zeigen, daß die ganze Lebensdauer eines angeregten Zustandes praktisch nur Abklingzeit ist, während die Versuche von Franck-Hertz und Füchtbauer-Wood in Verbindung mit den Ergebnissen von Wien zeigen, daß die ganze Lebensdauer praktisch nur Verweilzeit sein kann. Das ist ein offensichtlicher Widerspruch, der vom Indeterminationsprinzip keineswegs überbrückt wird, und unsere Aufgabe wird nun sein, zu sehen, wie man es vermeiden kann.

e) Lösung des Paradoxons. 1. Die komplementäre Dualität. Da die Interferenzversuche von Rupp, Einstein und Wood sich auf ein Wellenfeld beziehen, während es die Experimente von Franck-Hertz und Füchtbauer-Wood hauptsächlich mit der Energie und dem Impuls von Übergängen zu tun haben, ist man geneigt, Wellenfeld und Energieimpuls als zwei voneinander verschiedene und getrennte Dinge zu betrachten. Verweilzeit und Abklingzeit beziehen sich dann auf zwei verschiedene Dinge: das erste auf Energieimpuls und das zweite auf das Wellenfeld, und man kann beide aufeinanderlegen, ohne sie addieren zu brauchen. Das würde den Widerspruch beheben. Die Vorstellung des Emissionsprozesses würde dann so sein: Wenn ein Molekül zur Zeit $t = 0$ momentan angeregt wird, beginnt es zur selben Zeit $t = 0$ einen Wellenzug zu emittieren, dessen Amplitude mit der Dämpfungskonstante λ exponentiell abnimmt, wo $1/\lambda$ die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes ist; absorbierte Energie und Impuls werden aber im Mittel während einer Zeit τ im angeregten Zustande verweilen, um dann mehr oder weniger monentan emittiert zu werden. Es ist im Mittel $\lambda = 1/\tau$. Diese Vorstellung scheint den Widerspruch zu lösen, wenn man sich auf die Betrachtung des Emissionsprozesses allein beschränkt. Anders ist es, wenn man die Folge der Emission, die Lichtausbreitung betrachtet

Nach der vorherigen Vorstellung besteht ein Lichtquant aus einem Wellenfeld, das nach den Versuchen von Selenyi* und Schrödinger** als sich sphärisch ausbreitend angenommen werden muß, welches für alle Interferenzeigenschaften des Lichtes verantwortlich ist, und aus einer Energieimpulskorpuskel, die linear fortschreitet und die für alle Verände-

* P. Selenyi, Ann. d. Phys. **35**, 444, 1911.
** E. Schrödinger, ebenda **61**, 69, 1920.

rungen der Energie und des Impulses der Materie verantwortlich ist. Da es eine Tatsache ist, daß Absorption nicht dort stattfindet, wo Interferenzversuche dunkle Streifen zeigen, muß man annehmen, daß das Wellenfeld die Energieimpulskorpuskeln irgendwie führt oder ihnen den Weg zeigt. Die Vorstellung, daß die Korpuskeln der Richtung des Poyntingschen Vektors folgen, ist von mehreren Seiten vorgeschlagen worden. Nun kommen wir zu dem Punkt, wo diese Vorstellung einen inneren Widerspruch aufweist: Einem Wellenfelde, dem die Attribute von Energie und Impuls entzogen worden sind, wird zugemutet, eine Energieimpulskorpuskel zu führen. Die Korpuskel zu führen bedeutet aber, ihre Energie oder Impuls ändern zu können. Da das „virtuelle" Wellenfeld weder Energie noch Impuls aufnehmen kann, bedeutet eine Veränderung des Energieimpulses der Korpuskel einen Bruch der Erhaltungssätze für diese Größen. Dieser Bruch kann verständlicher gemacht werden am Beispiel des Schrödingerschen Interferenzversuches, der in Fig. 1 angedeutet ist. Die Bahnen der Lichtkorpuskeln im Interferenzfelde F müssen der komplementären Vorstellung nach gekrümmt sein, was Änderung des Impulses der Korpuskeln bedeutet. Man kann nicht annehmen, daß zwei oder mehrere Korpuskeln in F zusammenwirken, um so den Impulssatz zu erhalten; denn die Interferenzfähigkeit in diesem Falle sollte von der Lichtintensität abhängen, und für sehr kleine Beleuchtung würden jegliche Interferenzstreifen verschwinden, was sicher nicht zutrifft. Da ein „virtuelles" Wellenfeld keinen Impuls aufnehmen kann, bedeuten die gekrümmten Bahnen der Korpuskeln einen Bruch des Impulssatzes

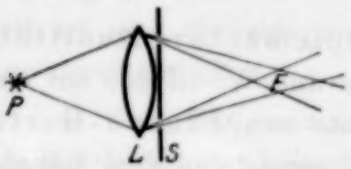


Fig. 1.

Eine komplementäre Vorstellung des Lichtes kann also nicht aufrechterhalten werden, wenn man nicht auf die Erhaltungssätze von Impuls und Energie verzichten will. Die Vorstellungen von De Broglie* in bezug auf Lichtquanten entziehen sich den dargelegten Einwänden nicht.

Die Aufeinanderlegung von „virtuellen" Wellen und Energieimpulskorpuskeln führt also notwendig zu Widersprüchen. Die Wellen, die man zur Beschreibung der Interferenzerscheinungen braucht, sind reale, mit Energie und Impuls versehene Wellen.

2. Die ausschließende Dualität**. Ich werde nun hier einen Standpunkt vorschlagen, der eine unvoreingenommene Akzeptierung der experimentellen Ergebnisse, so wie sie sich uns darbieten, bedeutet.

* L. De Broglie, Ondes et Mouvements, S. 82, Paris 1926.

** Der Sinn der Benennung „ausschließend" wird aus § VII hervorgehen.

Wir haben gesehen, daß, wenn man den Emissionsprozeß mit Interferenzversuchen untersucht, die Lebensdauer der angeregten Zustände als Abklingzeit erscheint und kein Raum für Verweilzeiten übriggelassen wird und daß, wenn man mit korpuskularen Experimenten an ihn herankommt, die ganze Lebensdauer als Verweilzeit zutage tritt. Abkling- und Verweilzeit sind weiterhin numerisch gleich. Die Dualität dieser Zeiten liegt dann wahrscheinlich in der Zwiefachheit der Standpunkte, und wir müssen mit W. Wien (l. c.) schließen: „Abklingzeit und Verweilzeit sind daher nur als verschiedene Darstellungen desselben Vorganges zu betrachten". Der Vorgang der Emission ist also ein einfacher, aber wir können ihn auf zwei verschiedenen äquivalenten Wegen beschreiben, entweder als die allmähliche, gedämpfte Aussendung eines sphärischen Wellenzuges oder als die momentane Ausstoßung einer Energieimpulskorpuskel. Beide Beschreibungen sind gleichwertig. Ich werde die beiden Darstellungen als Wellen- und Korpuskelstandpunkte kennzeichnen und an der Hand einiger Beispiele zeigen, daß viele, wenn nicht alle physikalischen Vorgänge von beiden Standpunkten aus unabhängig und kausal in Raum und Zeit beschrieben werden können.

II. Dualität des Lichtes.

Da die Emission als dual erscheint, muß die Folge dieses Prozesses das Licht, auch als dual auftreten. Licht ist also, vom Wellenstandpunkt aus betrachtet, eine elektromagnetische Schwingung, welche den Maxwellschen Gleichungen gehorcht; vom Korpuskelstandpunkt aus sind es ein oder mehrere Energieimpulszentren, die linear fortschreiten.

Wenn wir nach der Wellenlänge, Periode, Frequenz, Polarisation und Phase fragen, wird das Licht als Welle erscheinen, wenn wir aber nach Energie und Impuls eines einzigen Quants fragen, wird das Licht als korpuskular zutage treten*.

III. Resonanzfluoreszenz. Dualität der Absorption.

Der fundamentale Charakter der dualen Beschreibung kann vielleicht am besten am Beispiel der Resonanzstrahlung verstanden werden. Wir betrachten ein Quarzresonanzgefäß, in welchem Hg-Dampf enthalten ist, das mit dem Lichte der Linie 2537 Å bestrahlt wird. Bekanntlich wird Licht von derselben Frequenz reemittiert werden. Ich werde nun zeigen, daß man den Vorgang von beiden Standpunkten aus beschreiben kann.

Korpuskularer Standpunkt. — Lichtkorpuskeln von der Energie E werden von einzelnen Atomen des Dampfes absorbiert. Der Absorptions-

* Über die Energie des Lichtes als Welle vergleiche § X.

prozeß besteht in einem momentanen Sprung des Atoms von einem stationären Zustand in einen anderen. Nach einer Verweilzeit, die einem Zufallsgesetz gehorcht, werden die Lichtkorpuskeln in einer zufälligen Richtung ausgestoßen, sofern nicht die angeregten Atome die aufgespeicherte Energie bei Stößen mit anderen Molekülen vorher eingebüßt haben. Die reguläre Spiegelung bei hohen Drucken wird von diesem Standpunkt aus vorläufig nicht erklärt.

Wellenstandpunkt. — Wenn man die selektive, reguläre Spiegelung der Linie 2537 bei Hg-Dampf bei höheren Drucken erklären will, muß man annehmen, daß jedes vom primären Licht bestrahlte Atom mit einem sekundären, kohärenten Wellenzuge von gleicher Frequenz antworten wird. Wenn die mittleren Abstände der Atome kleiner als die Wellenlänge sind, wird eben dann, und nur dann durch Interferenz reguläre Spiegelung verursacht. Diese Annahme hat schwerwiegende Konsequenzen. Da die gesamte sekundäre Strahlung nicht intensiver sein darf als die primäre, und da die erste von allen bestrahlten Atomen herkommen muß, kann ein einziges Atom im allgemeinen unmöglich ein ganzes Quantum $h\nu$ absorbieren und emittieren. Wir müssen vielmehr annehmen, daß Absorption und Emission in beliebig kleinen Energiemengen stetig und kontinuierlich stattfinden. Die von einem Atom ausgesandte Amplitude wird der Amplitude der erregenden Strahlung am Orte des Atoms proportional sein und wird sich stetig mit der primären Intensität verändern. Im Wellensystem kann es also keine quantenhafte Ein- oder Ausstrahlung geben. Wir werden am Ende auf diese Frage zurückkommen. Resonanzfluoreszenz kann also klassisch beschrieben werden. Den resonierenden Atomen wird eine Dämpfungskonstante charakteristsich sein, die bei Stößen oder anderen Störungen im allgemeinen vergrößert wird.

Nach dieser Deutung der Resonanzstrahlung erscheint die reguläre Spiegelung als eine notwendige Folge der Zunahme der Dichte des Gases. Die gesamte sekundäre Strahlung muß aber ständig mit wachsender Dichte abnehmen wegen der zunehmenden Dämpfungskonstante; die reguläre Spiegelung konzentriert nur die sekundäre Strahlung in eine einzige Richtung. Diese Folgerung könnte experimentell geprüft werden. Verschiedentlich ist die Ansicht ausgesprochen worden, daß die sekundäre Strahlungsintensität zunimmt, wenn Spiegelung eintritt. Dies ist unzweifelhaft wahr für die Spiegelungsrichtung, muß aber nach unseren Annahmen für die gesamte sekundäre Strahlung falsch sein.

Der fundamentale Charakter der Dualität wird hier klar daran gesehen, daß vom Korpuskelstandpunkt, wenn die primäre Lichtintensität

schwach ist, nur eine sehr geringe Anzahl der Hg-Atome an dem Resonanzprozeß beteiligt ist, während vom Wellenstandpunkt aus jedes bestrahlte Atom, mindestens aber jedes Atom in der ersten atomaren Schicht resonieren muß. Atome, die vom ersten Standpunkte aus nicht beteiligt sind, also vom Resonanzprozeß gar nichts wissen, nehmen vom zweiten Standpunkte aus am Prozesse teil, haben also Anregungsenergie. Der Widerspruch der beiden Standpunkte kann nicht deutlicher sein. Resonanzfluoreszenz ist, vom Wellenstandpunkt aus gesehen, einfach ein Spezialfall der klassischen Dispersion, und umgekehrt kann Dispersion vorläufig nur vom Wellenstandpunkt aus zufriedenstellend beschrieben werden.

IV. Dualität der Atome.

Da, wie wir gesehen haben, das bestrahlte Atom in verschiedener Weise reagiert, je nach dem angenommenen Standpunkte, muß eine Beschreibung des Atoms auch dualistisch sein.

Korpuskelstandpunkt. Das korpuskulare Atom wird bekanntlich aus einem System von stationären Zuständen bestehen, in denen es für gewisse Zeit verweilen kann, ohne Strahlung auszusenden. Die Absorption und Emission von Licht wird bei sehr kurz dauernden Sprüngen von einem zu einem anderen stationären Zustand begleitet. Die mittlere Lebensdauer der ungestörten Zustände wird von „expontanen" Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmt sein.

Wellenstandpunkt. Das Wellenatom wird als ein System von gekoppelten Resonatoren bestehen. Emission und Absorption sind stetige Prozesse, die endliche Zeiten gebrauchen. Die „Lebensdauer" des angeregten Resonators wird von der ihm charakteristischen Dämpfungskonstante und von den äußeren Bedingungen bestimmt werden. Die angeregten Zustände des Wellenatoms senden dauernd Strahlung aus (Versuch von Wood, wonach Verweilzeit gleich Null ist), sie sind also durchaus nichtstationär im üblichen Sinne des Wortes. Die Bemühung der bisherigen Wellenmechanik, durch eine besondere Definition der elektrischen Dichte die dauernde Aussendung von Strahlung von einem Eigenzustand zu vermeiden, erscheint also unzweckmäßig. Man muß vielmehr die elektrische Dichte im Wellensystem so definieren, daß dauernd abklingende Ausstrahlung der Eigenfrequenz der angeregten Resonatoren wirklich eintritt. Diese Frage wird in einer folgenden Arbeit ausführlicher behandelt.

V. Die Lorentz-Verbreiterung von Spektrallinien.

Mit dem korpuskularen Atom von Bohr konnte die Stoßverbreiterung der Emissionslinien mit Hilfe des Korrespondenzprinzips gedeutet werden:

Stöße werden die Verweilzeiten verkürzen und so die Dämpfung des korrespondierenden Oszillators vergrößern, was in einer Linienverbreiterung sich ausdrücken wird. Derselbe Gedankengang konnte aber für den Fall der Verbreiterung der Absorptionslinien nicht angewendet werden, da Stöße die Lebensdauer der normalen Atome nicht wesentlich beeinflussen können. Dies brachte Einstein zu der Vermutung, daß vielleicht in Absorption keine Lorentz-Verbreiterung vorhanden wäre. Die Frage wurde von Orthmann* untersucht mit dem Ergebnis, daß Stoßverbreiterung sowohl für Absorption als für Emission der Lorentz-Formel gehorcht. Das konnte vom Standpunkte des Bohrschen Atoms schwerlich gedeutet werden. Der Grund ist einfach der, daß vom korpuskularen Standpunkt Breite und Verbreiterung gar nicht existieren und so durchaus nicht gedeutet werden können. Vom Wellenstandpunkt dürfte eine Beschreibung keine Schwierigkeiten bieten, da hier Absorption wie Emission endliche Zeiten brauchen und die Störung des Atoms während der Prozesse eine Vergrößerung der Dämpfungskonstante bedeutet.

VI. Dualität des Elektrons.

Die Anregung von Spektrallinien in Gasen durch Elektronenstöße und der Photoeffekt werden oft als Beweise der Korpuskularität der Strahlung aufgefaßt. Dieser Standpunkt war berechtigt, solange man die Wellennatur des Elektrons nicht erkannt hatte. Wir werden sehen, daß, wenn man das Elektron als Welle auffaßt, Elektronenstoß und Photoeffekt undulatorisch beschrieben werden können, so daß keine quantenhaften Sprünge nötig werden.

a) Elektronenstöße. Wenn man das Elektron als Korpuskel auffaßt, muß man die Anregung einer Linie bekannterweise folgendermaßen beschreiben:

Wenn $E = E_2 - E_1$ die Energiedifferenz zwischen dem normalen und einem Resonanzniveau ist, wird das Elektron, solange seine kinetische Energie eV kleiner als E ist, vom Atom elastisch reflektiert oder durchgelassen werden. Wenn die Energie des Elektrons den Wert E erreicht, wird ein Quantensprung im Atom verursacht werden können und die Stöße werden unelastisch. Wenn $eV > E$ ist, wird das Elektron nach der Anregung mit der Restenergie $eV - E$ weiterfliegen. Wenn man dagegen das Elektron als eine Welle auffaßt, deren „verwendbare Frequenz“ durch

$$\nu = eV/h$$

* W. Orthmann, Ann. d. Phys. 78, 601, 1925.

bestimmt ist, sehen wir, daß die experimentellen Ergebnisse über Elektronenstöße folgendermaßen ausgesprochen werden können: Solange die Frequenz des stoßenden Elektrons kleiner als die Eigenfrequenz der anzuregenden Linie ist, wird nur Zerstreuung stattfinden; wenn die Frequenz gleich der Eigenfrequenz des Atoms wird, wird Resonanz stattfinden, und die Folge davon wird die Emission einer Lichtwelle derselben Frequenz ν sein. Wenn die Frequenz des Elektrons größer als $\nu = \frac{E}{h}$ ist, wird vom Atom die Frequenz ν absorbiert werden können und die Elektronenwelle wird mit der Restfrequenz $(eV - E)/h$ weiterfliegen (das letztere entspricht genau dem Smekal-Raman-Effekt).

Die Anregung von Spektrallinien durch Elektronenstöße reduziert sich also undulatorich auf einen Fall klassischer Resonanz und keine quantenhaften Sprünge sind im Wellensystem zur Beschreibung der Erscheinung nötig. Die Energie kann kontinuierlich und in beliebigen Beträgen absorbiert und emittiert werden.

b) Der Photoeffekt. Die korpuskulare Beschreibung des Photoeffekts ist wohl bekannt: Ein Lichtquant mit der Energie E ist bei einem Molekül absorbiert und als Folge davon wird ein Elektron mit der kinetischen Energie $\frac{1}{2}\mu v^2 = E - A$ ausgestoßen. A ist die Abtrennungsarbeit des Elektrons.

Im Wellensystem können wir die Erscheinung so beschreiben: Eine Lichtwelle der Frequenz ν wird an einem Atom die Emission einer Elektronenwelle mit der Heterodynfrequenz $\nu' = \nu - \nu_A$ verursachen. ν_A ist eine Eigenfrequenz des Atoms, welche wir als die Abtrennungsfrequenz des Elektrons bezeichnen können. Die Emission der Elektronenwelle ist ein stetiger Prozeß, welcher eine endliche Zeit in Anspruch nehmen wird. Das wird von der Wellennatur des ankommenden Lichtes verlangt. Wir sehen, daß es in der undulatorischen Beschreibung gar nicht nötig ist anzunehmen, daß die ganze Energie eines Lichtquants von einem Atom absorbiert und in die kinetische Energie eines Elektrons umgesetzt wird. Alles, was wir zu verlangen haben, ist, daß die ausgesandte „Elektronenamplitude" der Amplitude der ankommenden Lichtwelle proportional ist. Licht braucht also nicht korpuskular zu sein, um den Photoeffekt zu verstehen. Die undulatorische Beschreibung des Prozesses bringt uns aber zu wichtigen Folgerungen in bezug auf die Struktur des Elektrons, wenn sie als Welle betrachtet wird: Im korpuskularen System bestimmt der Elementarprozeß weder die Frequenzverteilung im Spektrum noch die Intensitätsverteilung im Raume. Um sie zu erhalten, muß über

eine große Anzahl Elementarprozesse gemittelt werden. Es ist dagegen ein Charakteristikum der undulatorischen Beschreibung, daß sowohl die Frequenz wie die Intensitätsverteilung von der angenommenen totalen Intensität unabhängig sind. Die Betrachtung eines einzigen Elementarprozesses liefert schon alle Frequenzen und alle Intensitäten. Wenn wir also die Kurve der Intensitätsverteilung im Raume experimentell erhalten, so wissen wir, daß diese Kurve von der verwendeten Intensität unabhängig sein wird. Nun kennt man die Kurve, welche die Dichteverteilung der im Photoeffekt emittierten Elektronen darstellt. Diese Kurve muß für den Elementarakt, für das einzige Elektron* gültig sein. Das Elektron kann also kein Wellenpaket sein; es muß als eine nach allen Richtungen sich ausbreitende Welle angenommen werden.

VII. Dualitätsprinzip und Kausalgesetz.

Die wenigen hier betrachteten Beispiele, die beliebig vermehrt werden können, zeigen die Möglichkeit einer kausalen raumzeitlichen Darstellung der physikalischen Vorgänge, solange man in einem der beiden möglichen Beschreibungssysteme bleibt. So zum Beispiel muß man, wenn man im Falle der Resonanzstrahlung Licht als die Ausbreitung einer sphärischen, elektromagnetischen Welle beschreibt, die Absorption und Reemission als Dispersionsprozesse betrachten, wo es keine momentanen Quantensprünge gibt. Andererseits muß Licht, wenn man Absorption und Emission durch Quantensprünge im Atom beschreibt, als das lineare Fortschreiten von Korpuskeln betrachtet werden. Die Quantensprünge brauchen nicht „zeitlos“ zu sein: sie müssen nur eine Dauer haben, die klein gegenüber der mittleren Lebensdauer des angeregten Zustandes ist.

Eine kausale raumzeitliche Beschreibung des Vorganges ist von beiden Standpunkten aus möglich, und beide Darstellungen sind als gleichwertig zu betrachten. Wenn man aber die Lichtfortpflanzung durch die Maxwellschen Gleichungen und dann die Absorption durch quantenhafte Sprünge beschreibt, ist notwendigerweise keine kausale raumzeitliche Verfolgung des Vorganges möglich. Der Grund dafür besteht darin, daß man von einem Beschreibungssystem in das andere springt. Diese Sprünge sind verboten, wenn man eine kausale raumzeitliche Darstellung der Physik haben will. Sie sind erlaubt, wenn man auf das letztere verzichtet. Die Geltung des Kausalgesetzes innerhalb eines Beschreibungssystems ist

* Im Wellensystem hat es natürlich so wenig Sinn, vom einzigen Elektron zu sprechen. wie in der undulatorischsn Optik vom einzelnen Lichtquant. Beides sind Begriffe, die nur im Korpuskelsystem einen Sinn haben.

nur dadurch beschränkt, daß wir nicht in der Lage sind, die Anfangsbedingungen exakt zu bestimmen (Heisenbergsche Unschärfe-Relation). Das Indeterminationsprinzip schließt aber die Möglichkeit der Annahme einer klassischen, strengen Kausalität nicht aus.

VIII. Die Frequenzbedingung $E = h\nu$.

Bohr hat darauf aufmerksam gemacht, daß bereits die Frequenzbedingung $E = h\nu$ die Unmöglichkeit einer Raum-Zeitbeschreibung des Lichtes und die nur statistische Geltung der Quantengesetze zu zeigen scheint: Da E die Energie einer Partikel bezeichnet, die durch Raum-Zeitkoordinaten gekennzeichnet werden kann, während ν die Frequenz eines unbegrenzten Wellenzuges bedeutet, kann die Frequenzbedingung nicht als eine Gleichheit in klassischem Sinne betrachtet werden. Nun ist die Erklärung der Frage vom dualistischen Standpunkt aus sehr einfach: Im korpuskularen Beschreibungssystem gibt es keine Frequenzen, und $\nu = \frac{E}{h}$ bedeutet die Energie des Lichtquants, nur in anderen Einheiten gemessen als E; unsere Gleichung ist dann einfach eine Identität und hat darum keine physikalische Bedeutung. Im Wellensystem bedeutet E die Frequenz der Welle, nur in verschiedenen Einheiten ausgedrückt als ν; die Gleichung ist wieder eine bedeutungslose Identität. Die Frequenzbedingung wird bedeutungsvoll, wenn man sie als eine Intersystemsbeziehung betrachtet (E im Korpuskel-, ν im Wellensystem gemessen), aber dann kann diese Beziehung nur eine statistische Geltung haben. Die Größe h spielt dann die Rolle eines Übersetzungsfaktors von Wellen im Korpuskelsystem.

IX. Die Plancksche Quantenhypothese.

Wir haben wiederholt betont, daß im Wellensystem Energie kontinuierlich und in beliebigen Beträgen absorbiert und emittiert wird. Wie ist dies nun mit dem Ergebnis von Planck vom Jahre 1900 in Einklang zu bringen, wonach ein Oszillator Energie nur in Beträgen $E = h\nu$ (wo ν gleich der Eigenfrequenz des Oszillators ist) aufnehmen oder abgeben kann? Die Antwort ist bei den Betrachtungen des vorigen Paragraphen bereits gegeben. Die Aussage, daß nur bestimmte Energiemengen in Wechselwirkung treten, ist im korpuskularen System unzweifelhaft richtig. Diese Aussage, in Wellensprache übersetzt, bedeutet aber weiter nichts, als daß ein Oszillator nur mit einer Frequenz in energetische Wechselwirkung tritt, welche der Eigenfrequenz gleich ist. Über die Amplituden wird

damit nichts ausgesagt. Dies wird klar, wenn man die quantenmechanische Behandlung des Oszillators betrachtet. Die Gleichung

$$\ddot{q} + 4\pi^2 \nu_0^2 q = 0$$

reduziert sich mit $\ddot{q} = -4\pi^2 \nu^2 q$ bekanntlich auf $(\nu_0^2 - \nu^2) q = 0$. Diese Gleichung besagt, daß q ungleich Null ist nur bei $\nu = \pm \nu_0$. In diesem Falle aber kann q beliebige Werte haben, ohne die Gleichung zu verletzen. Nun, die Aussage $\nu = \pm \nu_0$ bedeutet in Korpuskelsprache (da ν hier Energie bedeutet), daß nur Energiequanten von der Größe $E = h\nu$ in Wechselwirkung mit dem Oszillator treten können, in der Wellensprache aber, daß Oscillatoren nur mit Wellen, deren Frequenz gleich der eigenen ist, in energetische Beziehungen treten; q bleibt aber in beiden Fällen unbestimmt. Die Bedeutung von q wird im Korpuskelsystem die der Quadratwurzel einer Anzahl, in der Wellensprache die einer Amplitude sein. Der Amplitude nur diskrete Werte zu erlauben, wie gewöhnlich getan wird, kann vom Wellenstandpunkte aus als unnötig und unbegründet bezeichnet werden.

X. Dualität der Energie.

Wir sehen also, daß die Energie einer Korpuskel der Frequenz einer Welle entspricht, aber im allgemeinen mit der Energie der Welle gar nichts zu tun hat. Andererseits muß man aber auch im Wellensystem eine Energie definieren. Diese Energie wird kontinuierlich veränderlich sein müssen, und man kann sie sicherlich dem Quadrate eines nicht gequantelten Amplitudenfaktors proportional setzen. Was bedeutet nun diese undulatorische Energie im Korpuskelsystem? Die Antwort ist einfach: Die Energie der Welle entspricht statistisch der Anzahl der Korpuskeln. Wir haben also zwei Definitionen der Energie, die unmittelbar miteinander nichts zu tun haben: Die Energie einer Korpuskel E und die Energie einer Welle, die ich W nennen will. Wir haben auch eine doppelte statistische Beziehung zwischen beiden Begriffssystemen: der korpuskularen Energie E entspricht die undulatorische Frequenz ν

$$E = h\nu,$$

der undulatorischen Energie W entspricht die Korpuskelnanzahl N

$$hN = W/\nu.$$

Wir sahen schon vorher, daß, wie Bohr gezeigt hat, die vorletzte Gleichung nur statistische Bedeutung haben kann. Daß die letzte Gleichung auch lediglich statistische Gültigkeit hat, sieht man gleich daran, daß W eine stetig veränderliche Größe ist, während N eine ganze Zahl bedeutet.

XI. Die Plancksche Konstante.

Aus den vorhergehenden Betrachtungen geht klar hervor, welches die tiefere Bedeutung der Konstanten h ist. Die Plancksche Konstante ist der Übersetzungsschlüssel von Wellen in der Korpuskelsprache; h wird in keiner Formel auftreten können, solange man innerhalb eines Begriffssystems bleibt. Das Auftreten von h in einer Formel ist also ein Zeichen dafür, daß man in ihr Größen der beiden Systeme gleichzeitig benutzt. Das Erscheinen von h im Exponenten der Planckschen Strahlungsformel bedeutet also weiter nichts, als daß die Energie eines Quantes undulatorisch durch ν gemessen, während die mittlere Energie der Oszillatoren korpuskular durch kT dargestellt wird. Wenn man die Energie des Quantes korpuskular durch E oder auch, wenn man die mittlere Energie der Oszillatoren undulatorisch durch ν_0, die mittlere Frequenz ($kT = h\nu_0$) definiert, verschwindet h vom Exponent der Planckschen Formel: wir haben in einem Falle E/kT und in dem anderen ν/ν_0 als Exponent von e.

Die Bedeutung von h ist also ähnlich der von c in der Elektrodynamik: c tritt auf, wenn man die Größen, die mit Hilfe des elektrostatischen und elektrodynamischen Einheitssystems definiert worden sind, gleichzeitig benutzt; h tritt auf, wenn man korpuskulare und undulatorische Größen nebeneinander verwendet.

Schlußwort.

Die nur statistische Gültigkeit vieler Gleichungen der Quantentheorie beruht dann auf der Tatsache, daß sie Beziehungen zwischen Begriffen aufstellen, die zwei Beschreibungssystemen angehören. Gleichungen, die Begriffe enthalten, die von einem einzigen Standpunkte aus definiert worden sind, werden Geltung auch in dem elementaren Vorgang beanspruchen können.

Eine allumfassende Beschreibung der Physik ist aber bis jetzt von keinem der beiden Standpunkte durchgeführt worden, da es Vorgänge gibt, die bisher nur mit einem Begriffssystem gedeutet werden konnten: So z. B. kann einerseits Interferenz nur mit Wellen erklärt werden, während andererseits die Wilson-Kameraaufnahmen von Elektronen und α-Teilchen einer undulatorischen Deutung noch harren. Darum sind gegenwärtige Theorien dazu gezwungen, beide Begriffssysteme zu benutzen. Das Korrespondenzprinzip und seine weitere Präzisierung in der Matrix- und Transformationstheorie sind typische Intersystemsinstrumente, die die Vorteile beider Standpunkte vereinigen, worauf ihre Fruchtbarkeit beruht.

Sie bezahlen aber dafür mit dem Verzicht auf kausale raumzeitliche Beschreibung, und ihre Formeln können in den meisten Fällen nur statistisch gedeutet werden.

Wir dürfen hoffen, daß es einem der beiden Standpunkte bald gelingen wird, eine einheitliche, in Raum und Zeit kausale Beschreibung der Erfahrung aufzustellen. Die Wellenvorstellung hat wohl die größeren Aussichten, dies in der nächsten Zukunft zu tun.

Herrn Dr. R. M. Langer in Washington und Herrn Prof. H. Magliano in La Plata möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank für hilfreiche Diskussion der Ergebnisse aussprechen.

La Plata (Argentinien), Instituto de Física, August 1929.

(Mitteilung aus dem Institut der Einsteinstiftung, Potsdam.)

Beiträge zur Wellenoptik von Strahlenbündeln endlicher Öffnung und zur Optik bewegter Körper.

Von **Johannes Picht** in Potsdam-Neubabelsberg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. September 1929.)

Es wird Reflexion und Brechung eines beliebigen Strahlenbündels endlicher Öffnung an ruhender, translatorisch bewegter und rotierender Ebene auf Grund der „Phasenforderung" behandelt, daß einfallende, gebrochene und reflektierte Welle an allen Stellen der Trennungsebene und zu allen Zeiten in gleicher Phase sind. Bei der Behandlung wird die vom Verfasser früher angegebene Darstellung der Strahlenbündel endlicher Öffnung benutzt, die die dadurch bedingten Beugungserscheinungen berücksichtigt.

Einleitung.

In zwei früheren Arbeiten wurde zu dem vorliegenden Thema Reflexion und Brechung eines beliebigen endlich geöffneten Strahlenbündels an der ruhenden ebenen Trennungsfläche zweier Medien* sowie Reflexion eines beliebigen endlich geöffneten Strahlenbündels an einem mit konstanter Geschwindigkeit translatorisch bewegten ebenen Spiegel** behandelt.

Jedes beliebige endlich geöffnete Strahlenbündel läßt sich mathematisch durch Überlagerung unendlich ausgedehnter ebener Wellen verschiedener Richtung darstellen***. Wir erhalten also ein solches Strahlenbündel durch den allgemeinen Ansatz:

$$u_P = \int \chi(v,w)\, e^{i\nu\left[t-\frac{1}{c}\left(\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}(v,w),\, \mathfrak{N}(v,w)\right)\right]} d\Omega,$$

$$= \int \chi(v,w)\, e^{i\nu\left[t-\frac{1}{c}\left\{\left(\mathfrak{x}_P,\, \mathfrak{N}(v,w)\right) - f(v,w)\right\}\right]} d\Omega,$$

wo $f(v,w) = (\mathfrak{x}(v,w),\, \mathfrak{N}(v,w))$.

Hier ist ν die Frequenz, $\mathfrak{x}_P$ der zum Aufpunkt hin gezogene Vektor, $\mathfrak{x}(v,w)$ die Kennfläche, d. h. eine der geometrisch-optischen Wellenflächen unseres Strahlenbündels, $\mathfrak{N}(v,w)$ die Normalen der Kennfläche, $\chi(v,w)$

---

* J. Picht, ZS. f. Phys. **39**, 933, 1926 (zitiert als I); siehe auch F. Jentzsch, Handb. d. Phys. XVIII, 291, J. Springer, Berlin.

** J. Picht, ZS. f. Phys. **40**, 521, 1926 (zitiert als II).

*** J. Picht, Ann. d. Phys. (4) **77**, 685 (785), 1925 (zitiert als A); siehe auch M. v. Laue, Handb. d. Exp.-Phys. **18**, 323, Leipzig, Akad. Verl.-Ges.; P. Debye, Ann. d. Phys. (4) **30**, 755, 1909.

eine Funktion, die die Lichtverteilung in Abhängigkeit von der Richtung bestimmt. Die Größen v und w sind Parameter, $d\Omega$ das Element des räumlichen Öffnungswinkels des betrachteten Strahlenbündels. Sind $\cos\alpha$, $\cos\beta$, $\cos\gamma$ die Richtungskosinus der Kennflächennormalen, d. h. der geometrisch-optischen Lichtstrahlen — wobei also die positive Richtung der Normalen mit der Fortpflanzungsrichtung des Lichtes zusammenfällt — und wählen wir $\cos\beta$, $\cos\gamma$ als Parameter, so wird

$$d\Omega = \frac{1}{\cos\alpha}\, d(\cos\beta)\, d(\cos\gamma).$$

Der angegebene allgemeine Ansatz des Strahlenbündels nimmt dann die Form an:

$$u_P = \int \chi(\cos\beta, \cos\gamma)\, e^{i\nu\left[t - \frac{1}{c}\left(x_P\cos\alpha + y_P\cos\beta + z_P\cos\gamma - f(\cos\beta, \cos\gamma)\right)\right]} \frac{1}{\cos\alpha}\, d(\cos\beta)\, d(\cos\gamma),$$

wo

$$f(\cos\beta, \cos\gamma) = \xi\cos\alpha + \eta\cos\beta + \zeta\cos\gamma$$

und

$$\xi = \xi(\cos\beta, \cos\gamma),$$
$$\eta = \eta(\cos\beta, \cos\gamma),$$
$$\zeta = \zeta(\cos\beta, \cos\gamma)$$

die Parameterdarstellung der Kennfläche unseres Strahlenbündels ist.

Die Integration ist über die ganze Öffnung des Bündels zu erstrecken. Der Integrand für sich stellt eine ebene Welle dar. u_P kann aufgefaßt werden als eine Komponente des Hertzschen Vektors $\mathfrak{Z}$, aus dem sich die Feldvektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ nach den bekannten Formeln

$$\mathfrak{E} = \operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathfrak{Z},$$

$$\mathfrak{H} = \frac{1}{c}\operatorname{rot}\dot{\mathfrak{Z}}$$

ergeben.

Vorausgesetzt ist bei dem angegebenen Ansatz, daß wir es mit monochromatischem Lichte zu tun haben. Anderenfalls wären die Funktionen $\chi(\cos\beta, \cos\gamma)$ und $f(\cos\beta, \cos\gamma)$ noch abhängig von ν, und es käme noch eine Integration über ν von 0 bis ∞ hinzu. Wir setzen im folgenden stets voraus, daß das einfallende Licht monochromatisch ist.

Der Gedankengang, der den beiden Arbeiten I und II zugrunde liegt, ist folgender: Für jede der durch den Integranden gegebenen ebenen Wellen werden Spiegelung und Brechung nach den bekannten, für die vorliegenden Zwecke entsprechend umgeformten Formeln getrennt be-

handelt. Es ergeben sich wieder ebene Wellen, deren Richtung, Amplitude, Polarisation und bei der Reflexion am translatorisch bewegten Spiegel auch Frequenz gegen die entsprechenden Größen der einfallenden ebenen Wellen geändert sind. Durch Integration über diese neuen ebenen Wellen ergibt sich so der exakte mathematische Ausdruck des neuen Strahlenbündels, wobei die durch die endliche Öffnung bedingte Beugung berücksichtigt ist.

Die Resultate der beiden Arbeiten I und II sind folgende: Das einfallende Strahlenbündel sei gegeben durch den Hertzschen Vektor $\mathfrak{Z}$ mit den Komponenten

$$\mathfrak{Z}_x = 0, \quad \mathfrak{Z}_y = 0,$$

$$\mathfrak{Z}_z = \int \chi \, e^{i\nu\left[t - \frac{1}{c}(x_p \cos\alpha + y_p \cos\beta + z_p \cos\gamma - f)\right]} \frac{1}{\cos\alpha} d(\cos\beta)\, d(\cos\gamma).$$

Dann ergibt sich für das an der ruhenden Trennungsebene der beiden Medien mit den Brechungsindizes n und n' reflektierte Strahlenbündel

$$\mathfrak{Z}_x^* = 0,$$

$$\mathfrak{Z}_y^* = \int H^* \chi^* \, e^{i\nu\left[t - \frac{1}{c}(x_p \cos\alpha^* + y_p \cos\beta^* + z_p \cos\gamma^* - f^*)\right]} \frac{1}{\cos\alpha^*} d(\cos\beta^*)\, d(\cos\gamma^*),$$

$$\mathfrak{Z}_z^* = \int Z^* \chi^* \, e^{i\nu\left[t - \frac{1}{c}(x_p \cos\alpha^* + y_p \cos\beta^* + z_p \cos\gamma^* - f^*)\right]} \frac{1}{\cos\alpha^*} d(\cos\beta^*)\, d(\cos\gamma^*),$$

worin

$$f^* = f(\cos\beta^*, \cos\gamma^*), \quad \chi^* = \chi(\cos\beta^*, \cos\gamma^*).$$

Es ist

$$\cos\beta^* = \cos\beta, \quad \cos\gamma^* = \cos\gamma, \quad \cos\alpha^* = -\cos\alpha.$$

H^* und Z^* sind Koeffizienten, die von den Integrationsvariablen sowie vom Verhältnis $N = \frac{n'}{n}$ der Brechungsindizes abhängen und in (I, 11*) gegeben sind.

Für das an der ruhenden Trennungsebene beider Medien gebrochene Strahlenbündel ergibt sich

$$\mathfrak{Z}_x' = 0,$$

$$\mathfrak{Z}_y' = \int H' \chi' \, e^{i\nu\left[t - \frac{N}{c}(x_p \cos\alpha' + y_p \cos\beta' + z_p \cos\gamma' - f')\right]} \frac{1}{\cos\alpha'} d(\cos\beta')\, d(\cos\gamma'),$$

$$\mathfrak{Z}_z' = \int Z' \chi' \, e^{i\nu\left[t - \frac{N}{c}(x_p \cos\alpha' + y_p \cos\beta' + z_p \cos\gamma' - f')\right]} \frac{1}{\cos\alpha'} d(\cos\beta')\, d(\cos\gamma'),$$

worin

$$f' = \frac{1}{N} f(N\cos\beta', N\cos\gamma'), \quad \chi' = \chi(N\cos\beta', N\cos\gamma').$$

Es ist

$$\cos\beta' = \frac{1}{N}\cos\beta, \quad \cos\gamma' = \frac{1}{N}\cos\gamma, \quad \cos\alpha' = \sqrt{1 - \cos^2\beta' - \cos^2\gamma'}.$$

H' und Z' sind wieder wie oben Koeffizienten, die von den Integrationsvariablen sowie vom Verhältnis N der beiden Brechungsindizes abhängen und in (I,18) gegeben sind.

Für das Strahlenbündel, das an der mit konstanter Geschwindigkeit translatorisch bewegten Trennungsebene beider Medien reflektiert wurde, ist

$$\mathfrak{Z}_x^* = 0,$$

$$\mathfrak{Z}_y^* = \int \mathfrak{H}^* \mathfrak{X}^* e^{i\nu^*\left[t-\frac{1}{c}(x_p\cos\alpha^* + y_p\cos\beta^* + z_p\cos\gamma^* - f^*)\right]} \frac{1}{\cos\alpha^*} d(\cos\beta^*)\, d(\cos\gamma^*),$$

$$\mathfrak{Z}_z^* = \int \mathfrak{Z}^* \mathfrak{X}^* e^{i\nu^*\left[t-\frac{1}{c}(x_p\cos\alpha^* + y_p\cos\beta^* + z_p\cos\gamma^* - f^*)\right]} \frac{1}{\cos\alpha^*} d(\cos\beta^*)\, d(\cos\gamma^*),$$

worin

$$\nu^* = A^*\nu; \quad f^* = \frac{1}{A^*} f(A^*\cos\beta^*, A^*\cos\gamma^*),$$

$$\mathfrak{X}^* = \chi(A^*\cos\beta^*, A^*\cos\gamma^*); \quad A^* = \frac{c^2 - v^2}{c^2 + v^2 - 2cv\cos\alpha^*}.$$

v bezeichnet die Geschwindigkeitskomponente der Trennungsebene (des Spiegels) senkrecht zu ihrer Ebene. Es ist

$$\cos\beta^* = \frac{1}{A^*}\cos\beta, \quad \cos\gamma^* = \frac{1}{A^*}\cos\gamma, \quad \cos\alpha^* = \sqrt{1-\cos^2\beta^* - \cos^2\gamma^*}$$

$\mathfrak{H}^*$ und $\mathfrak{Z}^*$ sind wie oben Koeffizienten, die jedoch hier außer von den Integrationsvariablen und dem Verhältnis N der Brechungsindizes noch vom Verhältnis v/c abhängen (s. II, 10*).

In allen Fällen sind die Integrationsgrenzen gegenüber denen des gegebenen Bündels geändert. Die neuen Integrationsgrenzen ergeben sich sofort aus den angegebenen Transformationsgleichungen der Integrationsvariablen.

Für den speziellen Fall, daß die einfallende Welle eine vom Punkte $\xi_0 = -a\cos\Theta$, $\eta_0 = -a\sin\Theta$, $\zeta_0 = 0$ ausgehende endlich geöffnete Kugelwelle ist, wird

$$\begin{aligned} f &= \xi_0\cos\alpha + \eta_0\cos\beta, \\ f^* &= -\xi_0\cos\alpha^* + \eta_0\cos\beta^*, \\ f' &= \frac{1}{N}(\xi_0\sqrt{1 - N^2\sin^2\alpha'} + \eta_0 N\cos\beta') \\ &= \xi_0\sqrt{N^{-2} - \sin^2\alpha'} + \eta_0\cos\beta', \\ f^* &= \xi_0\frac{2cv - (c^2+v^2)\cos\alpha^*}{c^2 - v^2} + \eta_0\cos\beta^*. \end{aligned}$$

Es soll nun zunächst gezeigt werden, daß bei den vorstehend angegebenen durch Spiegelung bzw. Brechung entstandenen Strahlenbündeln die sogenannte Phasenforderung erfüllt ist. Diese verlangt bekanntlich, daß einfallende, reflektierte und gebrochene Welle für alle Punkte der Trennungsebene zu allen Zeiten konstante Phasendifferenz (bzw. Phasenübereinstimmung) besitzen. Diese Phasenforderung muß bereits für die Integranden selbst gelten, wie man sofort erkennt, wenn man die nach den Maxwellschen Grenzbedingungen gleichzusetzenden Integralausdrücke nach den Integrationsvariablen des einen unter ihnen differentiiert. Dieser betreffende Integralausdruck geht dabei in den Integranden selbst über, bei den übrigen Integralausdrücken ergeben sich Werte, die von dem jeweiligen Integranden nur um einen — eventuell zeitlich variablen — Amplitudenfaktor verschieden sind, der sich durch Differentiation der jeweiligen Integrationsvariablen nach den ausgewählten Variablen ergibt. Der Phasenfaktor selbst bleibt in allen Integralausdrücken unverändert erhalten.

Sodann soll umgekehrt aus der Phasenforderung der unter dem Integralzeichen auftretende Phasenfaktor $e^{ir[\ldots]}$ abgeleitet werden, und zwar nicht nur für die oben betrachteten Fälle, sondern auch für die Brechung an der mit konstanter Geschwindigkeit translatorisch bewegten Trennungsebene zweier Medien sowie für Spiegelung und Brechung an einer mit konstanter Winkelgeschwindigkeit sich drehenden Trennungsebene zweier Medien. Für die Reflexion am rotierenden Spiegel geben wir noch die Lösung, wie sie von H. A. Lorentz — gleichfalls unter Zugrundelegung der Phasenforderung — abgeleitet wurde, sowie eine unter Benutzung der Formeln der speziellen Relativitätstheorie rein geometrisch-optisch abgeleitete Lösung. Beide Lösungen stimmen weder unter sich noch mit der hier auf Grund der Phasenforderung hergeleiteten überein. Den inneren Grund für diese Abweichung werden wir darin erkennen, daß bei der Lorentzschen sowie bei der relativistischen Lösung die für die verschiedenen Strahlen des Bündels verschieden starke Änderung der Frequenz unberücksichtigt gelassen wurde, während sie bei der hier auf Grund der Phasenforderung gegebenen Herleitung zwangläufig mit erfaßt wird.

Die in den oben mitgeteilten Resultaten auftretenden Amplitudenfaktoren können wir indessen aus der Phasenforderung nicht erhalten, wohl aber die Wellenflächen sowie die Brennflächen der reflektierten bzw. gebrochenen Strahlenbündel.

Nachweis, daß die Phasenforderung erfüllt ist.

Wir betrachten zunächst das einfallende und das an der ruhenden Trennungsebene beider Medien reflektierte Strahlenbündel. Die zugehörigen Phasenfaktoren der beiden Integraldarstellungen waren

$$e^{i\nu\left[t-\frac{1}{c}(x_P\cos\alpha+y_P\cos\beta+z_P\cos\gamma-f)\right]}$$

und

$$e^{i\nu\left[t-\frac{1}{c}(x_P\cos\alpha^*+y_P\cos\beta^*+z_P\cos\gamma^*-f^*)\right]}.$$

Für die Punkte der Spiegelebene ist $x_P = 0$. Setzen wir dies in die vorstehenden Ausdrücke ein und beachten, daß

$$\cos\beta^* = \cos\beta,\ \cos\gamma^* = \cos\gamma,\ f^* = f(\cos\beta^*, \cos\gamma^*) = f(\cos\beta, \cos\gamma)$$

ist, so erkennen wir, daß beide Phasenfaktoren in y_P, z_P, t identisch sind.

Der Phasenfaktor des an der ruhenden Trennungsebene beider Medien gebrochenen Strahlenbündels lautet

$$e^{i\nu\left[t-\frac{N}{c}(x_P\cos\alpha'+y_P\cos\beta'+z_P\cos\gamma'-f')\right]}.$$

Setzen wir hier wieder $x_P = 0$ und beachten, daß

$$\cos\beta' = \frac{1}{N}\cos\beta, \quad \cos\gamma' = \frac{1}{N}\cos\gamma,$$

$$f' = \frac{1}{N} f(N\cos\beta', N\cos\gamma') = \frac{1}{N} f(\cos\beta, \cos\gamma)$$

ist, so ergibt sich auch hier Identität in y_P, z_P, t mit dem Phasenfaktor des einfallenden Strahlenbündels.

Bei dem am translatorisch bewegten Spiegel reflektierten Strahlenbündel lautet der Phasenfaktor

$$e^{i\nu^*\left[t-\frac{1}{c}(x_P\cos\alpha^*+y_P\cos\beta^*+z_P\cos\gamma^*-f^*)\right]}.$$

Für die Punkte der Spiegelebene gilt hier $x_P = vt$. Ferner ist

$$\nu^* = A^*\nu, \quad \cos\beta^* = \frac{1}{A^*}\cos\beta, \quad \cos\gamma^* = \frac{1}{A^*}\cos\gamma,$$

$$f^* = \frac{1}{A^*} f(A^*\cos\beta^*, A^*\cos\gamma^*) = \frac{1}{A^*} f(\cos\beta, \cos\gamma),$$

$$\cos\alpha^* = -\frac{1}{A^*}\frac{(c^2+v^2)\cos\alpha - 2cv}{c^2-v^2}.$$

Hierdurch geht der Phasenfaktor der reflektierten Welle über in

$$e^{i\nu\left[\overrightarrow{A^*}t-\frac{1}{c}\left\{-vt\frac{(c^2+v^2)\cos\alpha-2cv}{c^2-v^2}+y_P\cos\beta+z_P\cos\gamma-f\right\}\right]}.$$

Nun ist

$$\overrightarrow{A^*}t+\frac{v}{c}t\,\frac{(c^2+v^2)\cos\alpha-2cv}{c^2-v^2}=t-\frac{1}{c}vt\cos\alpha,$$

so daß der Phasenfaktor für die Punkte der Spiegelebene die Form annimmt:

$$e^{i\nu\left[t-\frac{1}{c}(vt\cos\alpha+y_P\cos\beta+z_P\cos\gamma-f)\right]}.$$

Setzen wir im Phasenfaktor der einfallenden Welle gleichfalls $x_P = vt$, so erhalten wir den gleichen Ausdruck, so daß also auch hier für die Punkte der Spiegelebene zu allen Zeiten Phasenübereinstimmung herrscht.

Ableitung des Phasenfaktors aus der Phasenforderung.

Wir behandeln zunächst den Spezialfall, daß die einfallende Welle eine Kugelwelle ist, deren Brennpunkt die Koordinaten $\xi_0 = -a\cos\Theta$, $\eta_0 = -a\sin\Theta$, $\zeta_0 = 0$ hat, da sich an ihm das Wesentliche der einzelnen Schritte besser erkennen läßt, als am allgemeinen Fall. Für diesen lassen sich dann nachträglich die Phasenfaktoren der entstehenden (reflektierten oder gebrochenen) Strahlenbündel ohne jede Schwierigkeit sofort angeben.

Der Phasenfaktor der einfallenden Kugelwelle ist

$$e^{i\nu\left[t-\frac{1}{c}\{x_P\cos\alpha+y_P\cos\beta+z_P\cos\gamma-a(1-\cos\Theta\cos\alpha-\sin\Theta\cos\beta)\}\right]}.$$

Hierbei ist diejenige Wellenfläche als Kennfläche der Kugelwelle gewählt, die durch den Koordinatenursprungspunkt geht. Doch ist dies natürlich für die folgende Ableitung unwesentlich.

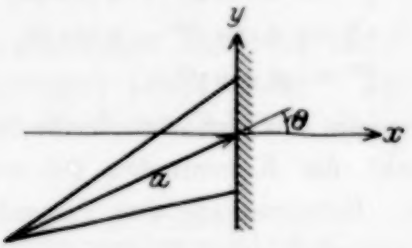


Fig. 1. Zu 1 und 2.

1. Reflexion an ruhender Ebene. Der allgemeine Integralansatz für die reflektierte Welle gibt den Phasenfaktor

$$e^{i\nu^*\left[t-\frac{1}{c}(x_P\cos\alpha^*+y_P\cos\beta^*+z_P\cos\gamma^*-f^*)\right]}.$$

Für Punkte der Spiegelebene ist $x_P = 0$. Damit für diese Phasenübereinstimmung herrscht, muß sein:

$$\nu\left[t - \frac{1}{c}\{y_P \cos\beta + z_P \cos\gamma - a(1 - \cos\Theta\cos\alpha - \sin\Theta\cos\beta)\}\right] \equiv \nu^*\left[t - \frac{1}{c}(y_P\cos\beta^* + z_P\cos\gamma^* - f^*)\right].$$

Dies ist der Fall, wenn

$$1.\ \nu^* = \nu,\ 2.\ \cos\beta^* = \cos\beta,\ 3.\ \cos\gamma^* = \cos\gamma,$$
$$4.\ f^* = a(1 - \cos\Theta\cos\alpha - \sin\Theta\cos\beta).$$

Aus

$$\cos\beta^* = \cos\beta,\quad \cos\gamma^* = \cos\gamma$$

folgt

$$\cos\alpha^* = \pm\cos\alpha.$$

Da $\cos\alpha^* = +\cos\alpha$ dem einfallenden Bündel entspricht, so ist für das reflektierte Bündel $\cos\alpha^* = -\cos\alpha$, also $\alpha^* = \pi - \alpha$, ferner $\beta^* = -\beta$, $\gamma^* = -\gamma$. 4. geht dann über in

$$f^* = a(1 + \cos\Theta\cos\alpha^* - \sin\Theta\cos\beta^*).$$

Unter Benutzung der Formeln

$$\xi^* = \cos\alpha^*\left[f^* - \cos\beta^*\frac{\partial f^*}{\partial(\cos\beta^*)} - \cos\gamma^*\frac{\partial f^*}{\partial(\cos\gamma^*)}\right],$$
$$\eta^* = \cos\beta^*\left[f^* - \left(\cos\beta^* - \frac{1}{\cos\beta^*}\right)\frac{\partial f^*}{\partial(\cos\beta^*)} - \cos\gamma^*\frac{\partial f^*}{\partial(\cos\gamma^*)}\right],$$
$$\zeta^* = \cos\gamma^*\left[f^* - \cos\beta^*\frac{\partial f^*}{\partial(\cos\beta^*)} - \left(\cos\gamma^* - \frac{1}{\cos\gamma^*}\right)\frac{\partial f^*}{\partial(\cos\gamma^*)}\right],$$

die in A, § 6, S. 705 abgeleitet wurden, ergibt sich hieraus für die Kennfläche des reflektierten Bündels

$$\xi^* = a\cos\alpha^* + a\cos\Theta,$$
$$\eta^* = a\cos\beta^* - a\sin\Theta,$$
$$\zeta^* = a\cos\gamma^*.$$

Wir erhalten also als reflektierte Welle wie oben eine Kugelwelle, deren Brennpunkt die Koordinaten $(+a\cos\Theta;\ -a\sin\Theta;\ 0)$, d. h. $(-\xi_0, \eta_0, \zeta_0)$ hat. Entsprechend der Tatsache, daß als Kennfläche des einfallenden Strahlenbündels nicht die mit dem Brennpunkt zusammenfallende entartete Wellenfläche gewählt wurde, sondern diejenige, die durch den Koordinatenursprungspunkt geht, ergibt sich als Kennfläche des reflektierten Bündels auch hier die durch den Koordinatenursprungspunkt gehende Wellenfläche sowie in der Funktion f^*, also im Phasenfaktor, das Auftreten der Phasenkonstante a.

2. Brechung an ruhender Ebene. Für die an der ruhenden Trennungsebene in das zweite Medium eintretende gebrochene Welle erhalten wir aus dem allgemeinen Integralansatz den Phasenfaktor

$$e^{i\nu'\left[t-\frac{N}{c}(x_P\cos\alpha'+y_P\cos\beta'+z_P\cos\gamma'-f')\right]}.$$

Da für die Spiegelpunkte wieder $x_P = 0$ gilt, so liefert die Phasenforderung die Identität

$$\nu\left[t-\frac{1}{c}\{y_P\cos\beta+z_P\cos\gamma-a(1-\cos\Theta\cos\alpha-\sin\Theta\cos\beta)\}\right]$$
$$\equiv \nu'\left[t-\frac{N}{c}(y_P\cos\beta'+z_P\cos\gamma'-f')\right].$$

Sie ist erfüllt, wenn

$$1.\ \nu'=\nu;\quad 2.\ \cos\beta'=\frac{1}{N}\cos\beta;\quad 3.\ \cos\gamma'=\frac{1}{N}\cos\gamma;$$

$$4.\ f'=\frac{a}{N}(1-\cos\Theta\cos\alpha-\sin\Theta\cos\beta).$$

Aus 2. und 3. folgt

$$\cos\alpha'=\sqrt{1-N^{-2}\sin^2\alpha};\quad \cos\alpha=\sqrt{1-N^2\sin^2\alpha'};$$
$$\sin\alpha'=\frac{1}{N}\sin\alpha,$$

also das Brechungsgesetz. Hiermit geht 4. über in

$$f'=\frac{a}{N}(1-\cos\Theta\sqrt{1-N^2\sin^2\alpha'}-\sin\Theta N\cos\beta'),$$

was mit dem oben angegebenen Ausdruck für f' bis auf die Phasenkonstante a/N übereinstimmt (siehe oben). Für die Kennfläche des gebrochenen Bündels erhalten wir nach den oben angegebenen Formeln aus A, § 6

$$\xi'=\frac{a}{N}\left(1-\frac{(1-N^2)\cos\Theta}{\sqrt{1-N^2\sin^2\alpha'}}\right)\cos\alpha'-a\frac{N\cos\alpha'}{\sqrt{1-N^2\sin^2\alpha'}}\cos\Theta,$$
$$\eta'=\frac{a}{N}\left(1-\frac{(1-N^2)\cos\Theta}{\sqrt{1-N^2\sin^2\alpha'}}\right)\cos\beta'-a\sin\Theta,$$
$$\zeta'=\frac{a}{N}\left(1-\frac{(1-N^2)\cos\Theta}{\sqrt{1-N^2\sin^2\alpha'}}\right)\cos\gamma'.$$

3. **Reflexion an translatorisch bewegter Ebene.** Für die an einer mit konstanter Geschwindigkeit translatorisch bewegten Trennungs-

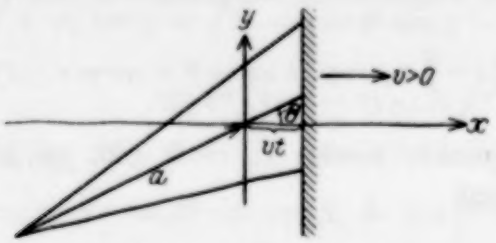


Fig. 2. Zu 3 und 4.

ebene zweier Medien (Spiegel) reflektierte Welle erhalten wir aus dem allgemeinen Integralansatz den Phasenfaktor

$$e^{i\nu^*\left[t-\frac{1}{c}\,(x_P\cos\alpha^*+y_P\cos\beta^*+z_P\cos\gamma^*-f^*)\right]}.$$

Die Punkte der Spiegelebene sind jetzt gegeben durch die Beziehung $x_P = vt$. Die Phasenforderung liefert daher die Identität

$$\nu\left[t-\frac{1}{c}\,\{vt\cos\alpha+y_P\cos\beta+z_P\cos\gamma-a\,(1-\cos\Theta\cos\alpha-\sin\Theta\cos\beta)\}\right]$$
$$\equiv \nu^*\left[t-\frac{1}{c}\,(vt\cos\alpha^*+y_P\cos\beta^*+z_P\cos\gamma^*-f^*)\right].$$

Sie läßt sich erfüllen durch

$$1.\ \nu^*\left(1-\frac{v}{c}\cos\alpha^*\right)=\nu\left(1-\frac{v}{c}\cos\alpha\right),\quad 2.\ \nu^*\cos\beta^*=\nu\cos\beta,$$

$$3.\ \nu^*\cos\gamma^*=\nu\cos\gamma,\qquad 4.\ \nu^* f^*=\nu a\,(1-\cos\Theta\cos\alpha-\sin\Theta\cos\beta).$$

Aus 1., 2., 3. folgt durch Auflösen nach $\cos\alpha^*$

$$\cos\alpha^*=-\frac{(c^2+v^2)\cos\alpha-2cv}{c^2-2cv\cos\alpha+v^2}$$

und als Umkehrung hierzu

$$\cos\alpha=-\frac{(c^2+v^2)\cos\alpha^*-2cv}{c^2-2cv\cos\alpha^*+v^2},$$

was mit den Formeln der Relativitätstheorie übereinstimmt.

Aus 1. erhalten wir dann weiter

$$\nu^*=A^*\cdot\nu=\frac{1}{A}\,\nu,$$

worin

$$\overset{\blacktriangleright}{A^*} = \frac{c^2 - v^2}{c^2 + v^2 - 2cv\cos\overset{\blacktriangleright}{\alpha^*}}; \quad \overset{\blacktriangleright}{A} = \frac{c^2 - v^2}{c^2 + v^2 - 2cv\cos\overset{\blacktriangleright}{\alpha}}.$$

Aus 2. und 3. folgt

$$\cos\overset{\blacktriangleright}{\beta^*} = \overset{\blacktriangleright}{A}\cos\beta = \frac{1}{\overset{\blacktriangleright}{A^*}}\cos\beta; \quad \cos\overset{\blacktriangleright}{\gamma^*} = \overset{\blacktriangleright}{A}\cos\gamma = \frac{1}{\overset{\blacktriangleright}{A^*}}\cos\gamma.$$

Bedingung 4. geht so über in

$$\overset{\blacktriangleright}{\nu^*}\overset{\blacktriangleright}{f^*} = \frac{\overset{\blacktriangleright}{\nu^*}}{\overset{\blacktriangleright}{A^*}}\,a\left(1 + \cos\Theta\,\frac{(c^2+v^2)\cos\overset{\blacktriangleright}{\alpha^*} - 2cv}{c^2 + v^2 - 2cv\cos\overset{\blacktriangleright}{\alpha^*}} - \sin\Theta\,\overset{\blacktriangleright}{A^*}\cos\overset{\blacktriangleright}{\beta^*}\right),$$

so daß

$$\overset{\blacktriangleright}{f^*} = a\left(\frac{c^2 + v^2 - 2cv\cos\overset{\blacktriangleright}{\alpha^*}}{c^2 - v^2} + \cos\Theta\,\frac{(c^2+v^2)\cos\overset{\blacktriangleright}{\alpha^*} - 2cv}{c^2 - v^2} - \sin\Theta\cos\overset{\blacktriangleright}{\beta^*}\right).$$

Dies würde für die Kennfläche des reflektierten Bündels die Gleichungen ergeben:

$$\overset{\blacktriangleright}{\xi^*} = a\,\frac{c^2 + v^2 - 2cv\cos\Theta}{c^2 - v^2}\cos\overset{\blacktriangleright}{\alpha^*} + a\,\frac{(c^2+v^2)\cos\Theta - 2cv}{c^2 - v^2},$$

$$\overset{\blacktriangleright}{\eta^*} = a\,\frac{c^2 + v^2 - 2cv\cos\Theta}{c^2 - v^2}\cos\overset{\blacktriangleright}{\beta^*} - a\sin\Theta,$$

$$\overset{\blacktriangleright}{\zeta^*} = a\,\frac{c^2 + v^2 - 2cv\cos\Theta}{c^2 - v^2}\cos\overset{\blacktriangleright}{\gamma^*}.$$

Nun ist

$$\frac{c^2 + v^2 - 2cv\cos\Theta}{c^2 - v^2} = \frac{\sin\Theta}{\sin\overset{\blacktriangleright}{\Theta^*}};$$

$$\frac{(c^2+v^2)\cos\Theta - 2cv}{c^2 - v^2} = -\frac{\sin\Theta}{\sin\overset{\blacktriangleright}{\Theta^*}}\cos\overset{\blacktriangleright}{\Theta^*},$$

so daß die Gleichungen der (scheinbaren) Kennfläche die Form annehmen:

$$\left.\begin{aligned}\overset{\blacktriangleright}{\xi^*} &= \overset{\blacktriangleright}{a^*}\cos\overset{\blacktriangleright}{\alpha^*} - \overset{\blacktriangleright}{a^*}\cos\overset{\blacktriangleright}{\Theta^*},\\ \overset{\blacktriangleright}{\eta^*} &= \overset{\blacktriangleright}{a^*}\cos\overset{\blacktriangleright}{\beta^*} - \overset{\blacktriangleright}{a^*}\sin\overset{\blacktriangleright}{\Theta^*},\\ \overset{\blacktriangleright}{\zeta^*} &= \overset{\blacktriangleright}{a^*}\cos\overset{\blacktriangleright}{\gamma^*},\end{aligned}\right\} \text{ wo } \overset{\blacktriangleright}{a^*} = a\,\frac{\sin\Theta}{\sin\overset{\blacktriangleright}{\Theta^*}}.$$

Diese Gleichungen stellen eine Kugelwelle dar mit dem Brennpunkt

$$\left(-a\,\frac{\sin\Theta}{\sin\overset{\blacktriangleright}{\Theta^*}}\cos\overset{\blacktriangleright}{\Theta^*};\quad -a\,\frac{\sin\Theta}{\sin\overset{\blacktriangleright}{\Theta^*}}\sin\overset{\blacktriangleright}{\Theta^*};\quad 0\right).$$

Hierin kommt nicht zum Ausdruck, daß sich das Bild infolge der Geschwindigkeit des Spiegels selbst mit der Geschwindigkeit $2v$ in Richtung der x-Achse bewegen muß. Beziehen wir die berechnete Wellenfläche auf die Zeit $t = 0$, so müßten wir schließen, daß der ebene, mit konstanter Geschwindigkeit translatorisch bewegte Spiegel wie ein fokaler Spiegel wirkt, dessen Brennweite

$$\frac{a}{2}\,\frac{c}{v}\cos\Theta\left(\frac{\cos\Theta-\frac{v}{c}}{1-\frac{v}{c}\cos\Theta}-\frac{v}{c}\right)$$

ist, also von a, v und Θ abhängt.

Die Ableitung der Wellenfläche in der angegebenen Art — und daher auch die vorstehende Folgerung — ist nicht einwandfrei. Wir haben sie trotzdem in Hinblick auf die Reflexion am rotierenden, ebenen Spiegel hier so ausführlich abgeleitet und wollen nun zeigen, worin der hier zutage tretende Fehler besteht.

Bei der Ableitung der Wellenfläche aus der Funktion

$$\overset{*}{f} = a\left(\frac{c^2+v^2-2cv\cos\overset{*}{\alpha}}{c^2-v^2}+\cos\Theta\,\frac{(c^2+v^2)\cos\overset{*}{\alpha}-2cv}{c^2-v^2}-\sin\Theta\cos\overset{*}{\beta}\right)$$

nach den oben aus A, § 6 angegebenen Formeln hatten wir stillschweigend unberücksichtigt gelassen, daß $\overset{*}{v}$ im Gegensatz zu v nicht konstant, sondern selbst eine Funktion der Integrationsvariablen ist. Der vollständige Ausdruck für die reflektierte Welle lautet:

$$\int g(\cos\overset{*}{\beta},\cos\overset{*}{\gamma})\,e^{\frac{i\nu}{c}\left[t-\frac{1}{c}\left\{x_p\cos\overset{*}{\alpha}+y_p\cos\overset{*}{\beta}+z_p\cos\overset{*}{\gamma}-a\left(\frac{c^2+v^2-2cv\cos\overset{*}{\alpha}}{c^2-v^2}+\cos\Theta\,\frac{(c^2+v^2)\cos\overset{*}{\alpha}-2cv}{c^2-v^2}-\sin\Theta\cos\overset{*}{\beta}\right)\right\}\right]}\cdot\frac{1}{\cos\overset{*}{\alpha}}\,d(\cos\overset{*}{\beta})\,d(\cos\overset{*}{\gamma}),$$

wo $g(\cos\overset{*}{\beta},\cos\overset{*}{\gamma})$ eine Funktion ist, die wir hier nicht näher bestimmt haben und die auch für die verschiedenen Komponenten des Hertzschen Vektors $\mathfrak{Z}$ verschiedene Formen annimmt. Man erhält sie auf Grund der Maxwellschen Grenzbedingungen. In II sind sie explizit angegeben. Hier beschäftigen wir uns nur mit dem Phasenfaktor. Wie wir schon sagten, hatten wir oben die Abhängigkeit des $\overset{*}{v}$ von den Integrationsvariablen unberücksichtigt gelassen.

Diese Abhängigkeit, d. h. die Tatsache, daß die sich überlagernden ebenen Wellen nicht nur verschiedene Richtung, sondern außerdem auch verschiedene Frequenz haben, bewirkt nun — ähnlich wie in der Schrödingerschen Wellenmechanik — ein Wandern des Brennpunktes. Eine exakte Angabe der jeweiligen Lage des geometrisch-optischen Brennpunktes als Funktion der Zeit läßt sich nicht angeben, da ja diesem keinerlei physikalische Bedeutung zukommt. Die Lage des wellenoptischen Brennpunktes, d. h. die Lage des Intensitätsmaximums — die ja nicht mit dem geometrisch-optischen Brennpunkt des paraxialen Bündels, der Kaustikspitze, zusammenzufallen braucht — als Funktion der Zeit läßt sich bei Vorgabe der Daten eines bestimmten Strahlenbündels durch Ausführung der Integration finden, was indessen hier nicht geschehen soll. Immerhin können wir aber näherungsweise etwas über die Lage des Brennpunktes als Funktion der Zeit aussagen. Es war ja

$$\underset{\blacktriangleright}{v^*} = \underset{\blacktriangleright}{A^*}\, v = v\left(1 + \frac{2\frac{v}{c}\left(\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha^*} - \frac{v}{c}\right)}{1 - 2\frac{v}{c}\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha^*} + \frac{v^2}{c^2}}\right).$$

Schreiben wir dafür in erster Näherung $\underset{\blacktriangleright}{v^*} = v\left(1 + 2\frac{v}{c}\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha^*}\right)$, vernachlässigen also alle Größen der Ordnung c^{-2} und tun dies auch konsequent im ganzen Exponenten des Phasenfaktors, so geht dieser über in

$$i\,\nu\left[t - \frac{1}{c}\{x_P\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha^*} + y_P\cos\underset{\blacktriangleright}{\beta^*} + z_P\cos\underset{\blacktriangleright}{\gamma^*} - a(1 + \cos\Theta\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha^*} - \sin\Theta\cos\underset{\blacktriangleright}{\beta^*}) - 2vt\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha^*}\}\right]$$

so daß hier $\underset{\blacktriangleright}{f^*} = a(1 + \cos\Theta\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha^*} - \sin\Theta\cos\underset{\blacktriangleright}{\beta^*}) + 2vt\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha^*}$.

Hieraus ergibt sich als Kennfläche

$$\begin{aligned}
\underset{\blacktriangleright}{\xi^*} &= a\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha^*} + a\cos\Theta + 2vt,\\
\underset{\blacktriangleright}{\eta^*} &= a\cos\underset{\blacktriangleright}{\beta^*} - a\sin\Theta,\\
\underset{\blacktriangleright}{\zeta^*} &= a\cos\underset{\blacktriangleright}{\gamma^*},
\end{aligned}$$

also eine Kugelwelle mit dem wandernden Brennpunkt

$$\underset{\blacktriangleright}{\xi_0^*} = +a\cos\Theta + 2vt;\quad \underset{\blacktriangleright}{\eta_0^*} = -a\sin\Theta;\quad \underset{\blacktriangleright}{\zeta_0^*} = 0.$$

Die Aussage, daß hier alle Größen der Ordnung c^{-2} vernachlässigt sind, daß also die Größen der Ordnung c^{-1} noch mitgenommen sind, ist

insofern nicht ganz einwandfrei, als ja $\frac{\nu}{c} = \frac{2\pi}{\lambda} = k$ ist, so daß also, wenn wir den Phasenfaktor in der Form

$$e^{i\nu t} \cdot e^{-ik\{x_P \cos\alpha^* + y_P \cos\beta^* + z_P \cos\gamma^* - a(1 + \cos\Theta\cos\alpha^* - \sin\Theta\cos\beta^*) - 2vt\cos\alpha^*\}}$$

schreiben, tatsächlich auch schon die Größen der Ordnung c^{-1} vernachlässigt sind. Wir haben es also bei den angegebenen Gleichungen der Kennfläche mit der „nullten" Näherung zu tun.

Berücksichtigen wir in $\boldsymbol{\nu}^*$ die Glieder mit c^{-2}, c^{-3}, so läßt sich keine eindeutige Darstellung der Kennfläche geben, diese hängt vielmehr (s. II) ab von dem jeweils von $\boldsymbol{\nu}^*$ abgespaltenen konstanten Frequenzfaktor. Schreiben wir z. B.

$$\boldsymbol{\nu}^* = A^* \boldsymbol{\nu}$$

$$= \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)\left(1 + 2\frac{v}{c}\cos\alpha^* + 4\frac{v^2}{c^2}\cos^2\alpha^* - \frac{v^2}{c^2} + 8\frac{v^3}{c^3}\cos^3\alpha^* - 4\frac{v^3}{c^3}\cos\alpha^* \ldots\right)\boldsymbol{\nu}$$

$$= \boldsymbol{\nu}\left(1 - 2\frac{v^2}{c^2} + 2\frac{v}{c}\cos\alpha^* + 4\frac{v^2}{c^2}\cos^2\alpha^* + 8\frac{v^3}{c^3}\cos^3\alpha^* - 6\frac{v^3}{c^3}\cos\alpha^*\right),$$

so geht der Exponent des Phasenfaktors über in

$$i\boldsymbol{\nu}\Big[t - \frac{1}{c}\Big\{x_P\cos\alpha^* + y_P\cos\beta^* + z_P\cos\gamma^* - a\left(1 - 2\frac{v}{c}\cos\alpha^* + 2\frac{v^2}{c^2}\right.$$
$$\left. + \cos\Theta\cos\alpha^* - 2\frac{v}{c}\cos\Theta + 2\frac{v^2}{c^2}\cos\Theta\cos\alpha^* - \sin\Theta\cos\beta^*\right)$$
$$- 2vt\left(\cos\alpha^* - \frac{v}{c} + 2\frac{v}{c}\cos^2\alpha^* + 4\frac{v^2}{c^2}\cos^3\alpha^* - 3\frac{v^2}{c^2}\cos\alpha^*\right)$$
$$+ (x_P\cos\alpha^* + y_P\cos\beta^* + z_P\cos\gamma^*)\left(\cos\alpha^* - \frac{v}{c} + 2\frac{v}{c}\cos^2\alpha^*\right)2\frac{v}{c}\Big\}\Big].$$

Es handelt sich auch hier um Überlagerung exakt ebener Wellen. Daß neben $x_P\cos\alpha^* + y_P\cos\beta^* + z_P\cos\gamma^*$ in Abhängigkeit von den Aufpunktkoordinaten noch das Glied

$$(x_P\cos\alpha^* + y_P\cos\beta^* + z_P\cos\gamma^*)\frac{2v}{c}\left(\cos\alpha^* - \frac{v}{c} + 2\frac{v}{c}\cos^2\alpha^*\right)$$

auftritt, läßt sich dahin deuten, daß die durch den Aufpunkt hindurchgehenden ebenen Wellen in Abhängigkeit von ihrer Richtung verschiedene Wellenlänge besitzen, und zwar ist

$$\boldsymbol{\lambda}^* = \frac{\boldsymbol{\lambda}}{\left(1 + 2\frac{v}{c}\cos\alpha^* - 2\frac{v^2}{c^2} + 4\frac{v^2}{c^2}\cos^2\alpha^*\right)}.$$

Um die Kennfläche des durch die Interferenz der ebenen Wellen verschiedener Richtung und verschiedener Wellenlänge entstehenden geometrisch-optischen Strahlenbündels abzuleiten, hätten wir als $\underset{\blacktriangleright}{f^*}$ aus dem Exponenten des Phasenfaktors die Funktion zu betrachten

$$\underset{\blacktriangleright}{f^*} = a\left(1 - 2\frac{v}{c}\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha^*} + \cdots\right) + 2vt\left(\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha^*} - \frac{v}{c} + \cdots\right)$$
$$- \frac{2v}{c}\left(x_P\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha^*} + y_P\cos\underset{\blacktriangleright}{\beta^*} + z_P\cos\underset{\blacktriangleright}{\gamma^*}\right)\left(\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha^*} - \cdots\right).$$

Die Ableitung der Kennfläche selbst soll indessen hier nicht geschehen, da sie ja, wie schon gesagt, mehr mathematisches als physikalisches Interesse hat. Denn bei Abspaltung eines anderen konstanten Faktors von $\underset{\blacktriangleright}{\nu^*}$, also unter der Annahme, daß die resultierende Frequenz des reflektierten Bündels von ν verschieden ist, etwa

$$\underset{\blacktriangleright}{\nu^*} = \underset{\blacktriangleright}{\nu^{**}}\left(1 + 2\frac{v}{c}\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha^*} + 4\frac{v^2}{c^2}\cos^2\underset{\blacktriangleright}{\alpha^*} + 8\frac{v^3}{c^3}\cos^3\underset{\blacktriangleright}{\alpha^*} - 2\frac{v^3}{c^3}\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha^*}\ldots\right)$$

mit

$$\underset{\blacktriangleright}{\nu^{**}} = \nu\frac{1 - \frac{v^2}{c^2}}{1 + \frac{v^2}{c^2}} = \nu\left(1 - 2\frac{v^2}{c^2}\right),$$

würde sich eine andere Kennfläche ergeben. Es liegt diese Vieldeutigkeit im Charakter der geometrischen Optik als Grenzfall der Wellenoptik. Für diese würde sich natürlich durch Auswerten des Integrals ein eindeutig bestimmtes, in nullter Näherung mit der Geschwindigkeit $2v$ wanderndes Intensitätsmaximum ergeben.

4. Brechung an translatorisch bewegter Ebene. Für das Strahlenbündel, welches an der mit konstanter Geschwindigkeit translatorisch bewegten Trennungsebene zweier Medien gebrochen ist, ergibt sich aus dem allgemeinen Integralansatz der Phasenfaktor

$$e^{i\underset{\blacktriangleright}{\nu'}\left[t - \frac{N}{c}\left(x_P\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha'} + y_P\cos\underset{\blacktriangleright}{\beta'} + z_P\cos\underset{\blacktriangleright}{\gamma'} - \underset{\blacktriangleright}{f'}\right)\right]}.$$

Für die Punkte der Trennungsebene gilt wieder $x_P = vt$, so daß sich aus der Phasenforderung die Identität ergibt:

$$\nu\left[t - \frac{1}{c}\left\{vt\cos\alpha + y_P\cos\beta + z_P\cos\gamma - a\left(1 - \cos\Theta\cos\alpha - \sin\Theta\cos\beta\right)\right\}\right]$$
$$\equiv \nu'\left[t - \frac{N}{c}\left(vt\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha'} + y_P\cos\underset{\blacktriangleright}{\beta'} + z_P\cos\underset{\blacktriangleright}{\gamma'} - \underset{\blacktriangleright}{f'}\right)\right].$$

Diese ist erfüllt, wenn

$$1.\ \underset{\blacktriangleright}{\nu'}\left(1-\frac{N\nu}{c}\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha'}\right)=\nu\left(1-\frac{\nu}{c}\cos\alpha\right),\quad 2.\ \underset{\blacktriangleright}{\nu'}N\cos\underset{\blacktriangleright}{\beta'}=\nu\cos\beta,$$

$$3.\ \nu' N\cos\underset{\blacktriangleright}{\gamma'}=\nu\cos\gamma,\quad 4.\ \underset{\blacktriangleright}{\nu'}N\underset{\blacktriangleright}{f'}=\nu a\,(1-\cos\Theta\cos\alpha-\sin\Theta\cos\beta).$$

Aus 1., 2., 3. ergibt sich

$$\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha'}=\frac{c\nu\sin^2\alpha+(c-\nu\cos\alpha)\sqrt{N^2(c^2+\nu^2-2c\nu\cos\alpha)-c^2\sin^2\alpha}}{N(c^2+\nu^2-2c\nu\cos\alpha)}$$

und als Umkehrung

$$\cos\alpha=\frac{c'\nu\sin^2\underset{\blacktriangleright}{\alpha'}+(c'-\nu\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha'})\sqrt{N^{-2}(c'^2+\nu^2-2c'\nu\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha'})-c'^2\sin^2\underset{\blacktriangleright}{\alpha'}}}{N^{-1}(c'^2+c^2-2c'\nu\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha'})},$$

worin

$$c'=\frac{c}{N}.$$

Aus 1. folgt dann

$$\underset{\blacktriangleright}{\nu'}=\underset{\blacktriangleright}{B'}\nu=\frac{1}{\underset{\blacktriangleright}{B}}\nu,$$

wobei

$$\underset{\blacktriangleright}{B'}=\frac{c'^2-c'\nu\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha'}-\nu\sqrt{N^{-2}(c'^2+\nu^2-2c'\nu\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha'})-c'^2\sin^2\underset{\blacktriangleright}{\alpha'}}}{c'^2+\nu^2-2c'\nu\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha'}},$$

$$\underset{\blacktriangleright}{B}=\frac{c^2-c\nu\cos\alpha-\nu\sqrt{N^2(c^2+\nu^2-2c\nu\cos\alpha)-c^2\sin^2\alpha}}{c^2+\nu^2-2c\nu\cos\alpha}.$$

Ferner ist

$$\cos\underset{\blacktriangleright}{\beta'}=\underset{\blacktriangleright}{B}N^{-1}\cos\beta=\frac{1}{\underset{\blacktriangleright}{B'}}N^{-1}\cos\beta,\quad \cos\underset{\blacktriangleright}{\gamma'}=\underset{\blacktriangleright}{B}N^{-1}\cos\gamma=\frac{1}{\underset{\blacktriangleright}{B'}}N^{-1}\cos\gamma.$$

Der Phasenfaktor der gebrochenen Welle nimmt so die Form an:

$$e^{i\underset{\blacktriangleright}{B'}\nu\left[t-\frac{N}{c}\left\{x_P\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha'}+y_P\cos\underset{\blacktriangleright}{\beta'}+z_P\cos\underset{\blacktriangleright}{\gamma'}-\frac{1}{N\underset{\blacktriangleright}{B'}}a\,(1-\cos\Theta\cdot C(\underset{\blacktriangleright}{\alpha'})-\sin\Theta N\underset{\blacktriangleright}{B'}\cos\underset{\blacktriangleright}{\beta'})\right\}\right]},$$

$$C(\underset{\blacktriangleright}{\alpha'})=\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha'}.$$

In der oben näher gekennzeichneten „nullten“ Näherung geht dies über in

$$e^{i\nu\left[t-\frac{N}{c}\left\{x_P\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha'}+y_P\cos\underset{\blacktriangleright}{\beta'}+z_P\cos\underset{\blacktriangleright}{\gamma'}-\frac{a}{N}(1-\cos\Theta\sqrt{1-N^2\sin^2\underset{\blacktriangleright}{\alpha'}}-\sin\Theta N\cos\underset{\blacktriangleright}{\beta'})-vt\left(\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha'}-\frac{1}{N}\sqrt{1-N^2\sin^2\underset{\blacktriangleright}{\alpha'}}\right)\right\}\right]}$$

so daß hier

$$\underset{\blacktriangleright}{f'}=\frac{a}{N}(1-\cos\Theta\sqrt{1-N^2\sin^2\underset{\blacktriangleright}{\alpha'}}-\sin\Theta N\cos\underset{\blacktriangleright}{\beta'})+vt\left(\cos\underset{\blacktriangleright}{\alpha'}-\frac{1}{N}\sqrt{1-N^2\sin^2\underset{\blacktriangleright}{\alpha'}}\right).$$

Als „nullte" Näherung der Kennfläche des gebrochenen Strahlenbündels bekommen wir hieraus nach den oben angegebenen Formeln

$$\xi' = \frac{1}{N}\left(a + \frac{N^2 - 1}{\sqrt{1 - N^2 \sin^2 \alpha'}}(a \cos \Theta + vt)\right) \cos \alpha'$$
$$- \frac{N \cos \alpha'}{\sqrt{1 - N^2 \sin^2 \alpha'}}(a \cos \Theta + vt) + vt,$$
$$\eta' = \frac{1}{N}\left(a + \frac{N^2 - 1}{\sqrt{1 - N^2 \sin^2 \alpha'}}(a \cos \Theta + vt)\right) \cos \beta' - a \sin \theta,$$
$$\zeta' = \frac{1}{N}\left(a + \frac{N^2 - 1}{\sqrt{1 - N^2 \sin^2 \alpha'}}(a \cos \Theta + vt)\right) \cos \gamma'.$$

Hierin kommt die durch die Translation bedingte Wanderung des Bildpunktes in der für die nullte Näherung richtigen Weise zum Ausdruck. Denn zur Zeit t ist die längs der x-Achse gemessene Entfernung des Objektpunktes von der Trennungsebene $= a \cos \Theta + vt$. Bezogen auf die Lage der Trennungsebene zur Zeit t ist x durch $x - vt$ zu ersetzen, hier also ξ durch $\xi - vt$. In diesen Koordinaten tritt dann an Stelle von $a \cos \Theta$ der Wert $a \cos \Theta + vt$ in den oben für Brechung an der ruhenden Trennungsfläche angegebenen entsprechenden Formeln für die Kennfläche.

Aus der vorstehenden Ableitung der Kennfläche des gebrochenen Bündels ersehen wir, daß auch hier das Wandern des Bildpunktes allein dadurch bedingt ist, daß die verschiedenen miteinander interferierenden ebenen Wellen nicht nur verschiedene Richtung, sondern auch verschiedene Frequenz haben.

5. Reflexion an rotierender Ebene. Für das an einem ebenen um die z-Achse mit der konstanten Winkelgeschwindigkeit ω rotierenden

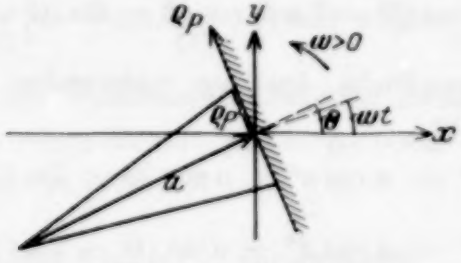


Fig. 3. Zu 5 und 6.

Spiegel reflektierte Strahlenbündel ist der dem allgemeinen Integralansatz entsprechende Phasenfaktor

$$e^{ikr^*\left[t - \frac{1}{c}(x_P \cos \alpha^* + y_P \cos \beta^* + z_P \cos \gamma^* - r^*)\right]}.$$

Bezeichnet ϱ_P den Abstand eines Spiegelpunktes von seiner Rotationsachse, der z-Achse des Koordinatensystems, so gilt für die Punkte dieses Spiegels $x_P = -\varrho_P \sin \omega t$, $y_P = \varrho_P \cos \omega t$, z_P, wenn ωt den Winkel der Spiegelnormalen gegen die positive Richtung der z-Achse zur Zeit t bezeichnet. Die Spiegelnormale selbst ist wieder vom ersten zum zweiten Medium hin gerichtet. Aus der Phasenforderung erhalten wir jetzt die Identität

$$\nu\Big[t - \frac{1}{c}\{\varrho_P(\cos\beta\cos\omega t - \cos\alpha\sin\omega t) + z_P\cos\gamma - a(1 - \cos\Theta\cos\alpha - \sin\Theta\cos\beta)\}\Big]$$
$$\equiv \overset{*}{\nu}\Big[t - \frac{1}{c}\{\varrho_P(\cos\overset{*}{\beta}\cos\omega t - \cos\overset{*}{\alpha}\sin\omega t) + z_P\cos\overset{*}{\gamma} - \overset{*}{f}\}\Big].$$

Sie läßt sich befriedigen, wenn wir setzen:

1. $\overset{*}{\nu} = \nu$, 2. $\cos\overset{*}{\beta}\cos\omega t - \cos\overset{*}{\alpha}\sin\omega t = \cos\beta\cos\omega t - \cos\alpha\sin\omega t$
3. $\cos\overset{*}{\gamma} = \cos\gamma$, 4. $\overset{*}{f} = a(1 - \cos\Theta\cos\alpha - \sin\Theta\cos\beta)$.

Aus 2. und 3. folgt

$$\cos\overset{*}{\beta} = \cos\beta\cos 2\omega t - \cos\alpha\sin 2\omega t,$$
$$\cos\overset{*}{\alpha} = -\cos\beta\sin 2\omega t - \cos\alpha\cos 2\omega t$$

und als Umkehrung dazu

$$\cos\alpha = -\cos\overset{*}{\alpha}\cos 2\omega t - \cos\overset{*}{\beta}\sin 2\omega t,$$
$$\cos\beta = -\cos\overset{*}{\alpha}\sin 2\omega t + \cos\overset{*}{\beta}\cos 2\omega t.$$

Hiermit geht 4. über in

$$\overset{*}{f} = a\big(1 + \cos(\Theta - 2\omega t)\cos\overset{*}{\alpha} - \sin(\Theta - 2\omega t)\cos\overset{*}{\beta}\big),$$

woraus sich als Kennfläche des am rotierenden Spiegel reflektierten Strahlenbündels ergibt

$$\overset{*}{\xi} = a\cos\overset{*}{\alpha} + a\cos(\Theta - 2\omega t),$$
$$\overset{*}{\eta} = a\cos\overset{*}{\beta} - a\sin(\Theta - 2\omega t),$$
$$\overset{*}{\zeta} = a\cos\overset{*}{\gamma}.$$

Dies ist eine Kugelwelle, deren Brennpunkt die Koordinaten

$$\overset{*}{\xi_0} = a\cos(\Theta - 2\omega t); \quad \overset{*}{\eta_0} = -a\sin(\Theta - 2\omega t); \quad 0$$

hat, also mit der Winkelgeschwindigkeit 2ω um die Rotationsachse des ebenen Spiegels herumwandert. Und zwar gilt diese Aussage völlig streng, ohne jede Vernachlässigung. Die resultierende Frequenz des reflektierten Bündels ist die gleiche wie die des einfallenden Strahlenbündels.

Hier bei der Reflexion am rotierenden ebenen Spiegel ist es also — obwohl die einzelnen geometrisch-optischen Lichtstrahlen auf Spiegelpunkte verschiedener Normalgeschwindigkeit fallen und daher mit verschiedener Frequenz reflektiert werden, diese Frequenz also Funktion der Richtung der einzelnen Strahlen sein muß — doch möglich, die Phasenforderung von vornherein durch die Beziehung $\overset{*}{\nu} \equiv \nu$ zu erfüllen. Ebenso sollte sich die mit der Winkelgeschwindigkeit verbundene, zur Spiegelebene senkrechte Geschwindigkeit $\varrho_P \omega$ der einzelnen Spiegelpunkte in den Formeln für die Winkel der reflektierten Strahlen bemerkbar machen. Tatsächlich aber heben sich durch Interferenz die beiden genannten Folgen der Rotation des Spiegels — Frequenzabhängigkeit von $\varrho_P \omega$ und Abhängigkeit der Winkelgröße der reflektierten Strahlen von $\varrho_P \omega$ — gegenseitig vollständig auf. Es resultiert nur eine Drehung des Bildpunktes um die Rotationsachse des ebenen Spiegels mit einer Winkelgeschwindigkeit, die doppelt so groß ist wie diejenige des Spiegels.

Wir gehen — wie schon in der Einleitung gesagt — unten auf die Reflexion am rotierenden Spiegel noch einmal ein, um das hier erhaltene Resultat mit auf anderen Wegen gefundenen Ergebnissen zu vergleichen.

6. Brechung an rotierender Ebene. Betrachten wir zum Schluß noch die Brechung an einer sich mit der konstanten Winkelgeschwindigkeit ω drehenden Trennungsebene zweier Medien. Aus dem allgemeinen Integralansatz erhalten wir wieder den Phasenfaktor

$$e^{i\overset{'}{\nu}\left[t - \frac{N}{c}(x_P \cos\overset{'}{\alpha} + y_P \cos\overset{'}{\beta} + z_P \cos\overset{'}{\gamma} - \overset{'}{f})\right]}.$$

Da für die Punkte der rotierenden Trennungsebene wieder wie in 5. die Gleichungen $x_P \equiv -\varrho_P \sin\omega t$; $y_P \equiv \varrho_P \cos\omega t$; z_P gelten, so ergibt die Phasenforderung die Identität

$$\begin{aligned}\nu\Big[t - \frac{1}{c}\{&\varrho_P(\cos\beta\cos\omega t - \cos\alpha\sin\omega t)\\ &+ z_P\cos\gamma - a(1 - \cos\Theta\cos\alpha - \sin\Theta\cos\beta)\}\Big]\\ \equiv \overset{'}{\nu}\Big[t - \frac{N}{c}\{&\varrho_P(\cos\overset{'}{\beta}\cos\omega t - \cos\overset{'}{\alpha}\sin\omega t) + z_P\cos\overset{'}{\gamma} - \overset{'}{f}\}\Big],\end{aligned}$$

der genügt werden kann durch die Beziehungen

$$1.\ \overset{0}{\nu'} = \nu;$$

$$2.\ \cos\overset{0}{\beta'}\cos\omega t - \cos\overset{0}{\alpha'}\sin\omega t = \frac{1}{N}(\cos\beta\cos\omega t - \cos\alpha\sin\omega t);$$

$$3.\ \cos\overset{0}{\gamma'} = \frac{1}{N}\cos\gamma; \quad 4.\ \overset{0}{f'} = \frac{a}{N}(1 - \cos\Theta\cos\alpha - \sin\Theta\cos\beta).$$

Aus 2. und 3. folgen für die Richtungskosinus der gebrochenen Strahlen als Funktion der entsprechenden Größen der einfallenden Strahlen die in diesem Falle schon recht komplizierten Ausdrücke

$$\begin{aligned}
\cos\overset{0}{\alpha'} &= -\frac{1}{N}\sin\omega t(\cos\beta\cos\omega t - \cos\alpha\sin\omega t)\\
&\quad + \frac{1}{N}\cos\omega t\sqrt{(\cos\alpha\cos\omega t + \cos\beta\sin\omega t)^2 + N^2 - 1},\\
\cos\overset{0}{\beta'} &= +\frac{1}{N}\cos\omega t(\cos\beta\cos\omega t - \cos\alpha\sin\omega t)\\
&\quad + \frac{1}{N}\sin\omega t\sqrt{(\cos\alpha\cos\omega t + \cos\beta\sin\omega t)^2 + N^2 - 1},\\
\cos\overset{0}{\gamma'} &= +\frac{1}{N}\cos\gamma
\end{aligned}$$

und die Umkehrungen

$$\begin{aligned}
\cos\alpha &= -N\sin\omega t(\cos\overset{0}{\beta'}\cos\omega t - \cos\overset{0}{\alpha'}\sin\omega t)\\
&\quad + N\cos\omega t\sqrt{(\cos\overset{0}{\alpha'}\cos\omega t + \cos\overset{0}{\beta'}\sin\omega t)^2 + N^{-2} - 1},\\
\cos\beta &= +N\cos\omega t(\cos\overset{0}{\beta'}\cos\omega t - \cos\overset{0}{\alpha'}\sin\omega t)\\
&\quad + N\sin\omega t\sqrt{(\cos\overset{0}{\alpha'}\cos\omega t + \cos\overset{0}{\beta'}\sin\omega t)^2 + N^{-2} - 1},\\
\cos\gamma &= +N\cos\gamma',
\end{aligned}$$

mit denen die Funktion $\overset{0}{f'}$ übergeht in

$$\begin{aligned}
\overset{0}{f'} = a\Big[&\frac{1}{N} - \sin(\Theta - \omega t)(\cos\overset{0}{\beta'}\cos\omega t - \cos\overset{0}{\alpha'}\sin\omega t)\\
&- \cos(\Theta - \omega t)\sqrt{(\cos\overset{0}{\alpha'}\cos\omega t + \cos\overset{0}{\beta'}\sin\omega t)^2 + N^{-2} - 1}\Big].
\end{aligned}$$

Für die Kennfläche des gebrochenen Strahlenbündels folgt

$$\overset{\circ}{\xi}' = \frac{a}{N}\left(1 + \frac{(N^2-1)\cos(\Theta-\omega t)}{\sqrt{1-N^2+N^2(\cos\overset{\circ}{\alpha}'\cos\omega t+\cos\overset{\circ}{\beta}'\sin\omega t)^2}}\right)\cos\overset{\circ}{\alpha}'$$
$$+ a\sin(\Theta-\omega t)\sin\omega t$$
$$- a\cos(\Theta-\omega t)\cos\omega t\,\frac{N(\cos\overset{\circ}{\alpha}'\cos\omega t+\cos\overset{\circ}{\beta}'\sin\omega t)}{\sqrt{1-N^2+N^2(\cos\overset{\circ}{\alpha}'\cos\omega t+\cos\overset{\circ}{\beta}'\sin\omega t)^2}},$$

$$\overset{\circ}{\eta}' = \frac{a}{N}\left(1 + \frac{(N^2-1)\cos(\Theta-\omega t)}{\sqrt{1-N^2+N^2(\cos\overset{\circ}{\alpha}'\cos\omega t+\cos\overset{\circ}{\beta}'\sin\omega t)^2}}\right)\cos\overset{\circ}{\beta}'$$
$$- a\sin(\Theta-\omega t)\cos\omega t$$
$$- a\cos(\Theta-\omega t)\sin\omega t\,\frac{N(\cos\overset{\circ}{\alpha}'\cos\omega t+\cos\overset{\circ}{\beta}'\sin\omega t)}{\sqrt{1-N^2+N^2(\cos\overset{\circ}{\alpha}'\cos\omega t+\cos\overset{\circ}{\beta}'\sin\omega t)^2}},$$

$$\overset{\circ}{\zeta}' = \frac{a}{N}\left(1 + \frac{(N^2-1)\cos(\Theta-\omega t)}{\sqrt{1-N^2+N^2(\cos\overset{\circ}{\alpha}'\cos\omega t+\cos\overset{\circ}{\beta}'\sin\omega t)^2}}\right)\cos\overset{\circ}{\gamma}'.$$

7. Bemerkungen. Es ist stets darauf zu achten, daß das Vorzeichen des Wurzelausdrucks für den Kosinus des Richtungswinkels mit der x-Achse so gewählt wird, das es bei den reflektierten Bündeln entgegengesetzt, bei den gebrochenen Bündeln gleich ist dem Vorzeichen des zugehörigen $\cos\alpha$ der einfallenden Welle.

Die erhaltenen Endformeln für Reflexion und Brechung an der translatorisch bewegten bzw. sich drehenden Ebene gehen im Grenzfall verschwindender Translations- bzw. Rotationsgeschwindigkeit in die entsprechenden Formeln für die ruhende Ebene über, wie dies ja verlangt werden muß.

Die geometrisch-optischen Brennflächen lassen sich leicht aus den angegebenen Gleichungen der Kennfläche berechnen, wenn man beachtet, daß die geometrisch-optischen Lichtstrahlen mit den in ihrer Richtung durch die angegebenen Richtungskosinus bestimmten Normalen der Kennfläche zusammenfallen.

Ebenso ergeben sich aus der als Kennfläche gewählten Wellenfläche die übrigen Wellenflächen durch die Bemerkung, daß alle Wellenflächen zueinander Parallelflächen sind.

8. Das einfallende Bündel sei ein beliebiges Bündel. Bisher haben wir stets als einfallendes Bündel eine Kugelwelle vorausgesetzt.

Für ein ganz beliebiges einfallendes Bündel sind die Überlegungen ganz analog. Wir haben nur aus der hierfür gegebenen Kennfläche

$$\xi = \xi(\cos\beta, \cos\gamma),$$
$$\eta = \eta(\cos\beta, \cos\gamma),$$
$$\zeta = \zeta(\cos\beta, \cos\gamma),$$

deren Normalen die Richtungskosinus $\cos\alpha$, $\cos\beta$, $\cos\gamma$ haben, die Funktion $f(\cos\beta, \cos\gamma) = \xi \cdot \cos\alpha + \eta \cdot \cos\beta + \zeta \cdot \cos\gamma$ zu bilden und erhalten hieraus die für die in den verschiedenen Fällen entstehenden Bündel charakteristische f-Funktion (f^*, f', $\overset{\rightarrow}{f^*}$, $\overset{\rightarrow}{f'}$, $\overset{\circlearrowleft}{f^*}$, $\overset{\circlearrowleft}{f'}$), indem wir in f die Größen $\cos\alpha$, $\cos\beta$, $\cos\gamma$ ersetzen durch die oben in den einzelnen Fällen angegebenen Funktionen der Richtungskosinus des reflektierten bzw. gebrochenen Bündels und bei den gebrochenen Bündeln diese Funktion noch durch N dividieren. Zu beachten ist, daß wir im Falle der translatorisch bewegten Trennungsebene aus der auf dem hier angegebenen Wege erhaltenen Funktion $\overset{\rightarrow}{f^*}$ bzw. $\overset{\rightarrow}{f'}$ die Kennfläche des neuen Strahlenbündels nicht berechnen können, sondern, wie oben, die Abhängigkeit der zugehörigen Frequenz von den Integrationsvariablen zu beachten und zu berücksichtigen haben. Im übrigen erfolgt sonst die Berechnung der neuen Kennflächen, der anderen Wellenflächen sowie der Brennflächen in der angegebenen Weise. Es ist also so die Möglichkeit gegeben, für ein beliebig vorgegebenes einfallendes Strahlenbündel das zugehörige reflektierte und gebrochene Bündel für eine ruhende, gleichförmig translatorisch bewegte oder gleichförmig sich drehende Trennungsebene zu berechnen.

Bemerkungen zur Reflexion am rotierenden ebenen Spiegel.

Die Reflexion an einem sich mit konstanter Geschwindigkeit drehenden ebenen Spiegel wurde erstmalig von H. A. Lorentz* behandelt, der hierzu durch eine Bemerkung von Cornu** veranlaßt wurde, in der dieser die Ansicht vertrat, daß die gewöhnlichen Gesetze der Spiegelung auf einen rotierenden Spiegel nicht angewandt werden dürfen. H. A. Lorentz kommt zu dem Ergebnis, daß die Befürchtungen von Cornu unbegründet sind, daß aber ein rotierender ebener Spiegel wie ein fokaler Zylinder-

* H. A. Lorentz, Archives Néerlandaises (2) **6**, 303, 1901; siehe auch H. A. Lorentz, Abhandlungen **1**, 474, Leipzig 1907.

** Rapports présentés au Congrès international de Physique de 1900, **2**, 225, 1900.

spiegel wirkt, dessen Brennweite $-\frac{c}{4\omega \operatorname{tg}(\Theta - \omega t)}$ ist, also abhängt von dem — zeitlich veränderlichen — Winkel $\Theta - \omega t$, den der Hauptstrahl des einfallenden Bündels mit der positiven Richtung der Spiegelnormalen bildet, und außerdem noch abhängt von der Winkelgeschwindigkeit ω des rotierenden Spiegels. Je nach den Vorzeichen der beiden Größen ω und $\operatorname{tg}(\Theta - \omega t)$ soll der ebene Spiegel also wie ein konvexer oder konkaver Zylinderspiegel wirken. H. A. Lorentz drückt dies in Worten so aus, der Spiegel wirke wie ein Konvexspiegel, wenn durch die Rotation der Winkel, den der Hauptstrahl des einfallenden Bündels mit der Spiegelnormalen bildet, vergrößert wird, andernfalls wie ein Konkavspiegel. Wir deuten nunmehr den Gedankengang an, der der Behandlung des Problems durch H. A. Lorentz zugrunde liegt.

H. A. Lorentz beschränkt sich auf die Behandlung des zweidimensionalen Problems, nimmt also die einfallende Welle als Kreiszylinderwelle an. Es geschieht dies wegen der durch die Rotation bedingten Symmetrie in bezug auf die Rotationsachse. Den Winkel $\Theta - \omega t$ bezeichnen wir auch mit Θ_t, so daß Θ_t den Winkel bezeichnet, den der die Rotationsachse zur Zeit t treffende Strahl mit der Spiegelnormalen bildet. Er sei vom Objektpunkt L — dessen Entfernung von der Rotationsachse wie oben gleich a sei — zur Zeit t_0 ausgesandt. Ein zur gleichen Zeit t_0 in anderer Richtung ausgesandter Strahl treffe den Spiegel zur Zeit $t + dt$ in der Entfernung ϱ von der Rotationsachse. Der Abstand dieses Spiegelpunktes vom Objektpunkt ist $(a + c\,dt)$. Dann gilt (siehe Fig. 4) die Beziehung

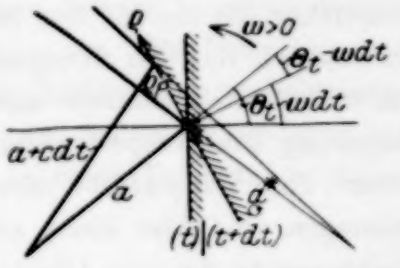


Fig. 4.

$$(a + c\,dt)^2 = a^2 + \varrho^2 + 2\,a\,\varrho \sin(\Theta_t - \omega\,dt),$$

woraus folgt, wenn man die Betrachtungen auf Punkte nahe der Rotationsachse beschränkt, ϱ also als sehr kleine Größe behandelt und dementsprechend Größen der Ordnung ϱ^3 vernachlässigt:

$$c\,dt = \varrho \sin\Theta_t + \frac{\varrho^2}{2\,a}\cos^2\Theta_t - \cdots - \varrho^2\frac{\omega}{c}\sin\Theta_t\cos\Theta_t - \cdots$$

Für den die Rotationsachse treffenden Lichtstrahl wird angenommen, daß er nach den bekannten Spiegelungsgesetzen reflektiert wird. Auf der rückwärtigen Verlängerung dieses reflektierten Lichtstrahles wird nun die

Lage des Bildpunktes so bestimmt werden müssen, daß die Phase der reflektierten Welle in jedem Punkte der Spiegelebene mit derjenigen der einfallenden Welle übereinstimmt. Ist $\overset{\circ}{a}{}^*$ die Entfernung des Bildpunktes von der Rotationsachse, gemessen längs des reflektierten Hauptstrahles, so gilt entsprechend wie vorher

$$(\overset{\circ}{a}{}^* + c\,dt)^2 = \overset{\circ}{a}{}^{*2} + \varrho^2 + 2\,\overset{\circ}{a}{}^*\,\varrho \sin(\Theta_t + \omega\,dt)$$

mit der in gleicher Näherung wie oben gültigen Folgerung

$$c\,dt = \varrho \sin\Theta_t + \frac{\varrho^2}{2\,\overset{\circ}{a}{}^*} \cos^2\Theta_t - \cdots + \varrho^2 \frac{\omega}{c} \sin\Theta_t \cos\Theta_t + \cdots$$

Durch Gleichsetzen der beiden für $c\,dt$ erhaltenen Ausdrücke folgt

$$\frac{1}{\overset{\circ}{a}{}^*} = \frac{1}{a} - 4\,\frac{\omega}{c}\,\mathrm{tg}\,\Theta_t,$$

also eine Fokalwirkung der Brennweite $-\dfrac{c}{4\,\omega\,\mathrm{tg}\,(\Theta - \omega t)}$.

Die vorstehend errechnete Brennweite hat übrigens nur rein formale Bedeutung, da sie aus der bekannten Spiegelformel abgelesen wurde, die voraussetzt, daß der Hauptstrahl des reflektierten mit dem Hauptstrahl des einfallenden Bündels zusammenfällt, das Bild sich also auf der Verlängerung des Hauptstrahles (bzw. auf diesem selbst) befindet, und daß ferner der Hauptstrahl den Spiegel senkrecht trifft. Beide Voraussetzungen sind hier nicht erfüllt. Da sich das Bild auch nicht auf der Verlängerung des vom Objekt auf den Spiegel gefällten Lotes befindet — in diesem Falle hätten wir zur Errechnung der Brennweite die Größe a durch $a\cos\Theta_t$ und entsprechend $\overset{\circ}{a}{}^*$ durch $\overset{\circ}{a}{}^*\cos\Theta_t$ zu ersetzen, würden also als Brennweite $-\dfrac{c\cos\Theta_t}{4\,\omega\,\mathrm{tg}\,\Theta_t}$ erhalten —, so ist es wohl richtiger, die erhaltene Formel $\dfrac{1}{\overset{\circ}{a}{}^*} = \dfrac{1}{a} - 4\,\dfrac{\omega}{c}\,\mathrm{tg}\,\Theta_t$ entweder so zu interpretieren: „Die Wirkung des rotierenden ebenen Spiegels ist nach Lorentz die gleiche wie die eines Zylinderspiegels, der senkrecht zum Hauptstrahl steht und dessen Brennweite $-\dfrac{c}{4\,\omega\,\mathrm{tg}\,\Theta_t}$ ist, mit nachfolgender Spiegelung des am Zylinderspiegel reflektierten Bündels an der durch Rotationsachse und Spiegelnormale gelegten Ebene“, oder auch folgendermaßen: „Die Wirkung des rotierenden ebenen Spiegels ist nach Lorentz die gleiche wie die

eines im betreffenden Augenblick ruhenden, mit dem rotierenden Spiegel zusammenfallenden ebenen Spiegels, kombiniert mit der Wirkung einer Zylinderlinse der Brennweite $+\frac{c}{4\,\omega\,\mathrm{tg}\,\Theta_t}$, die senkrecht zum Hauptstrahl des am ruhend gedachten ebenen Spiegel reflektierten Bündels steht."

H. A. Lorentz weist noch darauf hin, daß er von der durch die Rotation bedingten Änderung der Frequenz der einzelnen Lichtstrahlen absieht.

Die vorstehend wiedergegebene Lorentzsche Behandlung der Reflexion am rotierenden ebenen Spiegel operierte mit den geometrisch-optischen Lichtstrahlen und wandte auf diese die Phasenforderung an. Wir wollen nunmehr — gleichfalls geometrisch-optisch — die gleiche Problemstellung unter Benutzung der Formeln behandeln, die sich nach der speziellen Relativitätstheorie für die Richtung der reflektierten Strahlen ergeben. Wir betrachten also jeden Lichtstrahl einzeln und sehen für die Reflexion der einzelnen Strahlen die lineare Geschwindigkeit desjenigen Spiegelpunktes als maßgebend an, in dem der Spiegel von dem betreffenden Lichtstrahl getroffen wird. Diese lineare Geschwindigkeit ist senkrecht zur Spiegelebene. Ihr Betrag ist $-\varrho\,\omega$. Die Bezeichnungen sind dieselben wie früher. Dann gelten für die Richtung der reflektierten Strahlen, wenn wir uns hier wie in der Lorentzschen Behandlung auf das zweidimensionale Problem beschränken, folgende Formeln, in denen $\alpha_t = \alpha - \omega t$; $\overset{\circlearrowleft}{\alpha}{}_t^* = \overset{\circlearrowleft}{\alpha}{}^* - \omega t$:

$$\sin \overset{\circlearrowleft}{\alpha}{}_t^* = \frac{(c^2 - \varrho^2\omega^2)\sin\alpha_t}{c^2 + \varrho^2\omega^2 + 2c\,\varrho\,\omega\cos\alpha_t}$$

$$= \sin\alpha_t - 2\frac{\varrho\,\omega}{c}\sin\alpha_t\cos\alpha_t + 2\frac{\varrho^2\omega^2}{c^2}\sin\alpha_t\cos 2\alpha_t,$$

$$\cos \overset{\circlearrowleft}{\alpha}{}_t^* = -\frac{(c^2 + \varrho^2\omega^2)\cos\alpha_t + 2c\,\varrho\,\omega}{c^2 + \varrho^2\omega^2 + 2c\,\varrho\,\omega\cos\alpha_t}$$

$$= -\cos\alpha_t - 2\frac{\varrho\,\omega}{c}\sin^2\alpha_t + 2\frac{\varrho^2\omega^2}{c^2}\sin\alpha_t\sin 2\alpha_t,$$

$$\mathrm{tg}\,\overset{\circlearrowleft}{\alpha}{}_t^* = -\frac{(c^2 - \varrho^2\omega^2)\sin\alpha_t}{(c^2 + \varrho^2\omega^2)\cos\alpha_t + 2c\,\varrho\,\omega}$$

$$= -\mathrm{tg}\,\alpha_t + 2\frac{\varrho\,\omega}{c}\frac{\mathrm{tg}\,\alpha_t}{\cos\alpha_t} - 2\frac{\varrho^2\omega^2}{c^2}\mathrm{tg}\,\alpha_t\frac{1+\sin^2\alpha_t}{1-\sin^2\alpha_t}.$$

Wir betrachten zunächst als einfallendes Bündel eine ebene Welle, also parallel einfallende Strahlen. Für diese ist $\alpha_t = \Theta_t$. Die Gleichung

der reflektierten Lichtstrahlen, bezogen auf ein mit dem Spiegel rotierendes System, ist $y_t = x_t \operatorname{tg} \overset{*}{\underset{0}{\alpha}}_t + \varrho$. Für den die Rotationsachse treffenden Lichtstrahl geht dies über in $y_t = -x_t \operatorname{tg} \Theta_t$. Aus diesen beiden Gleichungen ergibt sich für die Koordinaten des Schnittpunktes der reflektierten Strahlen mit dem reflektierten Hauptstrahl des Bündels:

$$\overset{*}{\underset{0}{\xi}}_{0t} = \frac{-c}{2\omega \operatorname{tg} \Theta_t}\left(1 + \frac{\varrho\omega}{c}\frac{1+\sin^2\Theta_t}{\cos\Theta_t}\right)\cos\Theta_t,$$

$$\overset{*}{\underset{0}{\eta}}_{0t} = \frac{c}{2\omega \operatorname{tg} \Theta_t}\left(1 + \frac{\varrho\omega}{c}\frac{1+\sin^2\Theta_t}{\cos\Theta_t}\right)\sin\Theta_t .$$

Die parallel einfallenden Lichtstrahlen werden also durch die Reflexion am rotierenden ebenen Spiegel in ihrer Richtung so geändert, daß sie hinzielen nach oder herzukommen scheinen von den auf dem reflektierten Hauptstrahl liegenden Punkten, deren Entfernung von der Rotationsachse $-\frac{c}{2\omega \operatorname{tg}(\Theta-\omega t)}\left(1 + \frac{\varrho\omega}{c}\frac{1+\sin^2(\Theta-\omega t)}{\cos(\Theta-\omega t)}\right)$ ist, wo das „$-$“ Zeichen andeutet, daß die Punkte vor dem Spiegel liegen, wenn ω und $\operatorname{tg}(\Theta-\omega t)$ beide >0 (oder auch beide <0) sind.

In dem oben näher erörterten rein formalen Sinne wirkt demnach der rotierende ebene Spiegel nach der speziellen Relativitätstheorie geometrisch-optisch betrachtet bei Nichtberücksichtigung der Frequenzabhängigkeit vom Parameter ϱ wie ein Zylinderspiegel der Brennweite $-\frac{c}{2\omega \operatorname{tg}(\Theta-\omega t)}$. Der Brennpunkt wandert mit einer Winkelgeschwindigkeit gleich der doppelten Drehgeschwindigkeit des Spiegels um dessen Rotationsachse auf einer ziemlich komplizierten Kurve, denn die oben angegebenen Koordinaten $\overset{*}{\underset{0}{\xi}}_{0t}$, $\overset{*}{\underset{0}{\eta}}_{0t}$ lauten, bezogen auf ein nicht mitrotierendes Koordinatensystem, das mit dem rotierenden zur Zeit $t = 0$ zusammenfällt,

$$\overset{*}{\underset{0}{\xi}}_{0} = -\frac{c}{2\omega \operatorname{tg}(\Theta-\omega t)}\left(1 + \frac{\varrho\omega}{c}\frac{1+\sin^2(\Theta-\omega t)}{\cos(\Theta-\omega t)}\right)\cos(\Theta-2\omega t),$$

$$\overset{*}{\underset{0}{\eta}}_{0} = +\frac{c}{2\omega \operatorname{tg}(\Theta-\omega t)}\left(1 + \frac{\varrho\omega}{c}\frac{1+\sin^2(\Theta-\omega t)}{\cos(\Theta-\omega t)}\right)\sin(\Theta-2\omega t) .$$

Wir betrachten jetzt wie in der Lorentzschen Ableitung als einfallende Welle eine vom Punkte $-a\cos\Theta$, $-a\sin\Theta$ ausgehende zweidimensionale (Kreiszylinder-) Welle. Für die Winkel α_t, die die Licht-

strahlen unseres Bündels mit der Spiegelnormalen bilden, gelten dann ohne Vernachlässigung die Beziehungen

$$\operatorname{tg}\alpha_t = \operatorname{tg}\Theta_t\left(1 + \frac{\varrho}{a\sin\Theta_t}\right),$$

$$\cos\alpha_t = \cos\Theta_t\left(1 + 2\frac{\varrho}{a}\sin\Theta_t + \frac{\varrho^2}{a^2}\right)^{-1/2},$$

$$\sin\alpha_t = \sin\Theta_t\left(1 + 2\frac{\varrho}{a}\sin\Theta_t + \frac{\varrho^2}{a^2}\right)^{-1/2}\left(1 + \frac{\varrho}{a\sin\Theta_t}\right).$$

Für die Winkel, die die reflektierten Strahlen mit der Spiegelnormalen bilden, gelten die zuvor angegebenen relativistischen Formeln. Für die reflektierten Lichtstrahlen gelten dann wieder — bezogen auf das rotierende Koordinatensystem — die Gleichungen $y_t = x_t \operatorname{tg} \overset{*}{\underset{\circlearrowleft}{a_t}} + \varrho$ bzw. für den Hauptstrahl des reflektierten Bündels $y_t = -x_t \operatorname{tg}\Theta_t$. Es ist indessen zu beachten, daß jetzt

$$\operatorname{tg}\overset{*}{\underset{\circlearrowleft}{a_t}} = -\operatorname{tg}\Theta_t\left(1 + \frac{\varrho}{a\sin\Theta_t} - 2\varrho\frac{\omega}{c}\frac{1}{\cos\Theta_t} - 2\frac{\varrho^2}{a}\frac{\omega}{c}\frac{1}{\cos\Theta_t}\left(\sin\Theta_t + \frac{1}{\sin\Theta_t}\right)\cdots\right)$$

Für die Koordinaten des Schnittpunktes der reflektierten Strahlen mit dem reflektierten Hauptstrahl erhalten wir dann

$$\overset{*}{\underset{\circlearrowleft}{\xi_{0t}}} = \frac{a\cos\Theta_t}{1 - 2a\frac{\omega}{c}\operatorname{tg}\Theta_t - 2\varrho\frac{\omega}{c}\operatorname{tg}\Theta_t\left(\sin\Theta_t + \frac{1}{\sin\Theta_t}\right)\cdots},$$

$$\overset{*}{\underset{\circlearrowleft}{\eta_{0t}}} = \frac{-a\sin\Theta_t}{1 - 2a\frac{\omega}{c}\operatorname{tg}\Theta_t - 2\varrho\frac{\omega}{c}\operatorname{tg}\Theta_t\left(\sin\Theta_t + \frac{1}{\sin\Theta_t}\right)\cdots},$$

oder auf das feste Koordinatensystem bezogen:

$$\overset{*}{\underset{\circlearrowleft}{\xi_0}} = \frac{a\cos(\Theta - 2\omega t)}{1 - 2a\frac{\omega}{c}\operatorname{tg}(\Theta - \omega t) - 2\varrho\frac{\omega}{c}\operatorname{tg}(\Theta - \omega t)\left(\sin(\Theta - \omega t) + \frac{1}{\sin(\Theta - \omega t)}\right)\cdots},$$

$$\overset{*}{\underset{\circlearrowleft}{\eta_0}} = \frac{-a\sin(\Theta - 2\omega t)}{1 - 2a\frac{\omega}{c}\operatorname{tg}(\Theta - \omega t) - 2\varrho\frac{\omega}{c}\operatorname{tg}(\Theta - \omega t)\left(\sin(\Theta - \omega t) + \frac{1}{\sin(\Theta - \omega t)}\right)\cdots}.$$

Für $\overset{*}{\underset{\circlearrowleft}{a}}$ erhalten wir hieraus

$$\overset{*}{\underset{\circlearrowleft}{a}} = \frac{a}{1 - 2a\frac{\omega}{c}\operatorname{tg}(\Theta - \omega t) - 2\varrho\frac{\omega}{c}\operatorname{tg}(\Theta - \omega t)\left(\sin(\Theta - \omega t) + \frac{1}{\sin(\Theta - \omega t)}\right)\cdots},$$

so daß zwischen a und a^* die Beziehung gilt:

$$\frac{1}{\overset{\circ}{a^*}} = \frac{1}{a}\left[1 - 2\,\varrho\,\frac{\omega}{c}\,\mathrm{tg}\,\Theta_t\left(\sin\Theta_t + \frac{1}{\sin\Theta_t}\right)\cdots\right] - 2\,\frac{\omega}{c}\,\mathrm{tg}\,\Theta_t.$$

Dies können wir wieder in dem oben erwähnten rein formalen Sinne dahin deuten, daß der rotierende ebene Spiegel geometrisch-optisch nach der speziellen Relativitätstheorie bei Nichtberücksichtigung der Frequenzabhängigkeit vom Parameter ϱ wie ein Zylinderspiegel der Brennweite $-\frac{c}{2\,\omega\,\mathrm{tg}\,(\Theta - \omega t)}$ wirkt, wie wir dies auch bereits aus der Reflexion der ebenen Welle folgern konnten.

Für die Frequenzabhängigkeit erhalten wir

$$\overset{\circ}{\nu^*} = \frac{c^2 + \varrho^2\,\omega^2 + 2\,c\,\varrho\,\omega\cos\alpha_t}{c^2 - \varrho^2\,\omega^2}\,\nu$$

$$= \frac{\nu}{1 - \varrho^2\,\frac{\omega^2}{c^2}}\left\{1 + \varrho^2\,\frac{\omega^2}{c^2} + 2\,a\,\varrho\,\frac{\omega}{c}\,(a^2 + \varrho^2 + 2\,a\,\varrho\sin\Theta_t)^{-1/2}\cos\Theta_t\right\}.$$

Die Resultate der Lorentzschen und der relativistischen Behandlung der Reflexion am rotierenden ebenen Spiegel weichen — wie wir bereits oben betonten — nicht nur unter sich voneinander ab, sondern stehen auch beide im Widerspruch zu dem oben gegebenen Resultat, das wellentheoretisch auf Grund der Phasenforderung abgeleitet wurde.

Da Verfasser bei seiner Beschäftigung mit dem Problem der Reflexion am rotierenden ebenen Spiegel zunächst auf die geometrisch-optische relativistische Behandlung geführt wurde, so hielt er die erhaltene Fokalwirkung für reell und versuchte daher, sie experimentell zu verifizieren und so gleichzeitig zwischen der als klassisch angesehenen Lorentzschen und der relativistischen Lösung eine experimentelle Entscheidung zu liefern. Wegen der überaus großen experimentellen Schwierigkeiten, besonders aber wegen des so ungeheuer kleinen Effektes haben die Versuche — die nach der wellentheoretischen Behandlung wohl als überflüssig zu betrachten sind — zu keinem einwandfreien Resultat geführt, so daß sie nunmehr aufgegeben wurden und es sich wohl erübrigt, darüber zu berichten.

Um nur kurz einen Einblick in die Größe des erwarteten Effektes und die experimentellen Schwierigkeiten zu geben, mögen folgende Angaben dienen. Bei einer Entfernung a des leuchtenden Punktes von der Rotationsachse gleich 1 m, einem Hauptstrahleinfallswinkel $\Theta_t = 45^0$

und einer Umdrehungsgeschwindigkeit des Spiegels von $\omega = 5000$ pro sec wird die erwartete Bildverlagerung nach der relativistischen Formel 0,03 mm, nach der Lorentzschen Formel 0,06 mm. Da bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 5000 pro sec aus mechanischen Gründen die Spiegelgröße höchstens 3 cm in Richtung senkrecht zur Rotationsachse betragen darf, so ergibt sich für die ganze Öffnung des zu verwendenden Strahlenbündels etwa 1° 15′. Bei einem so gering geöffneten Bündel kann natürlich von einer Bildpunktsbestimmung mit einer Genauigkeit von 0,03 mm nicht mehr die Rede sein. Es wurden auch die verschiedensten Interferenzanordnungen überlegt und versucht, doch auch diese führten zu keinem Resultat, zum Teil deswegen, weil das Zustandekommen des ersten Interferenzstreifens — dessen Lageveränderung bei der Reflexion am rotierenden Spiegel gegenüber derjenigen am ruhenden Spiegel bestimmt werden sollte — bereits eine Öffnung des Strahlenbündels von völlig anderer Größenordnung erforderte, oder aus ähnlichen Gründen. Außerdem verlangte die Ausführung des Experimentes als Objektpunkt einen intermittierend aufleuchtenden Lichtpunkt völlig synchron mit der Spiegeldrehung, also im erwähnten Beispiel in genauem Abstand von $2 \cdot 10^{-4}$ sec, und eine jedesmalige Leuchtdauer von weniger als $2 \cdot 10^{-7}$ sec.

Die Arbeit verdankt ihre Entstehung einer Anregung von Herrn Prof. v. Laue, die Reflexion am rotierenden Spiegel zu untersuchen, wofür ich ihm vielmals danke. Ferner danke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und dem Ministerium für Wissenschaft, Kunst und Volksbildung für zur Verfügung gestellte Mittel, die es mir ermöglichten, diese und andere Arbeiten durchzuführen.

Zum Strahlungsgleichgewichtsproblem von Milne.

Von **M. Bronstein** in Leningrad.

(Eingegangen am 25. September 1929.)

Es wird der Wert eines konstanten Faktors, der der Hopfschen Lösung der Milneschen Integralgleichung beigefügt sein muß, um den richtigen Strahlungsfluß zu ergeben, streng ermittelt.

Hilbert hat das Problem der Temperaturverteilung in einem im Strahlungsgleichgewicht sich befindenden Medium auf eine Integralgleichung zurückgeführt; im Falle der ebenen Schichtung und der Abwesenheit der Energiequellen kann sie in einer von E. A. Milne* gegebenen Form

$$B(\tau) = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Ei(|\tau - t|)\, B(t)\, dt^{**} \qquad (1)$$

geschrieben werden, wo $B(\tau)$ die Strahlungsergiebigkeit eines schwarzen Strahlers bei der in der „optischen Tiefe" τ herrschenden Temperatur ist. In einer Reihe von Arbeiten hat E. Hopf*** diese homogene Integralgleichung eingehend diskutiert. Es gelang ihm zu zeigen, daß sie wirklich eine nichttriviale Lösung $\varphi(\tau)$ hat. Fordern wir die Stetigkeit und das Bestehen der Relation $\lim_{\tau \to \infty} \frac{\varphi(\tau)}{\tau} = 1$, so wird diese Lösung eindeutig. Für sie hat Hopf zwei Darstellungsarten gegeben: einerseits kann $\varphi(\tau)$ als Summe einer in jedem endlichen Intervall gleichmäßig konvergierenden Reihe mit lauter positiven Gliedern**** dargestellt werden, wo

$$\varphi(\tau) = \tau + \sum_{n=1}^{\infty} \chi_n(\tau) \qquad (2)$$

$$\chi_1(\tau) = \tfrac{1}{2} Ei_2(\tau), \quad \chi_n(\tau) = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Ei(|\tau - t|)\, \chi_{n-1}(t)\, dt \quad (n = 2, 3, \ldots);$$

---

* E. A. Milne, Monthl. Not. **81**, 361, 1921.

** Im folgenden benutzen wir stets die Bezeichnung $Ei_n(\tau) = \int_1^\infty \frac{e^{-\tau\xi}\, d\xi}{\xi^{n+1}}$.

Statt $Ei_0(x)$ schreiben wir einfach $Ei(x)$.

*** E. Hopf, Berl. Sitzungsber. 1928, S. 233; ZS. f. Phys. **46**, 374, 1928; ebenda **49**, 155, 1928; Astronom. Nachr. **235**, 97, 1929.

**** Die negativen Werte von τ sind hier nicht betrachtet.

andererseits konvergiert die Funktionenfolge $f_1(\tau)$, $f_2(\tau)$, ..., wo

$$f_1(\tau) = \tau + c,\ f_n(\tau) = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Ei(|\tau - t|) f_{n-1}(t)\,dt,$$

zu derselben Lösung $\varphi(\tau)$ gleichmäßig in beliebigem endlichen Intervall, wenn c eine den Ungleichungen $\frac{1}{2} \leqq c \leqq 1$ genügende Zahl ist. Die Lösung des Milneschen Problems muß man in der Form

$$B(\tau) = k\varphi(\tau) \tag{3}$$

schreiben, wo k ein aus der gegebenen Größe des Strahlungsflusses zu bestimmender Koeffizient ist. Nun können wir leicht zeigen, daß der Strahlungsfluß in der optischen Tiefe τ ist

$$2\pi\Big[\int_\tau^\infty B(t) Ei_1(t-\tau)\,dt - \int_0^\tau B(t) Ei_1(\tau - t)\,dt\Big]. \tag{4}$$

Wenn $B(\tau)$ eine strenge Lösung der Integralgleichung (1) ist, wird die Größe (4) konstant, was man auch direkt durch Differenzieren und die nachfolgende Benutzung von (1) verifizieren kann. Wir bezeichnen diese Konstante mit πF. Aus (3) und (4) erhalten wir dann

$$k = \frac{F}{2\int_0^\infty \varphi(\tau) Ei_1(\tau)\,d\tau}. \tag{5}$$

Welches ist nun der Wert von k? Manche Autoren (Milne, Emden, Jeans*) schreiben in erster Annäherung

$$B(\tau) = \tfrac{3}{4}F(\tau + c),$$

wo $c = \frac{2}{3}$ oder $\frac{1}{2}$ usw. Da $\tau + c$ als die erste Annäherung zur Hopfschen Lösung $\varphi(\tau)$ betrachtet werden kann, entspricht dies der Hypothese $k = \frac{3}{4}F$. Eine Rechtfertigung dafür kann man in erster Linie darin sehen, daß bei $B(\tau) = \frac{3}{4}F(\tau + c)$ der Ausdruck (4) für $\tau \to \infty$ wirklich in πF übergeht, unabhängig vom Werte von c. Aber man kann keineswegs als bewiesen betrachten, daß derselbe Wert von k nicht nur in erster Annäherung, sondern auch bei strenger Behandlung bestehen muß, d. h. daß die Funktion $B(\tau) = \frac{3}{4}F\varphi(\tau)$ den richtigen Strahlungsfluß gibt. Ich will hier diese kleine theoretische Lücke damit ausfüllen, daß

* E. A. Milne, l. c.; J. H. Jeans, Monthl. Not. **78**, 28, 1917; R. Emden, Festschrift für Hugo v. Seeliger, S. 347 (Probleme der Astronomie, Berlin 1924); Münch. Ber. 1913, S. 55; Thermodynamik der Himmelskörper, S. 462 ff (Enzykl. d. math. Wiss. VI 2, 24, S. 373, 1925).

ich die Gültigkeit der Relation $k = \frac{3}{4}F$ streng beweise. Berechnen wir das Integral

$$I = \int_0^\infty \varphi(\tau)\, Ei_1(\tau)\, d\tau.$$

Mit Hilfe von (2) erhalten wir

$$I = \int_0^\infty Ei_1(\tau)\, \tau\, d\tau + \int_0^\infty Ei_1(\tau) \sum_{n=1}^\infty \chi_n(\tau)\, d\tau.$$

Was das erste Integral betrifft, so führt integratio per partes leicht zum Ziel, und wir erhalten

$$\int_0^\infty Ei_1(\tau)\, \tau\, d\tau = \tfrac{1}{3}.$$

Die Funktion $Ei_1(\tau)$ ist beschränkt; daher konvergiert die Reihe $\sum_{n=1}^\infty Ei_1(\tau)\, \chi_n(\tau)$ in jedem endlichen Intervall gleichmäßig. Alle Glieder dieser Reihe sind positiv; daraus kann man leicht zeigen, daß die gliedweise Integration erlaubt ist. Man erhält

$$I = \tfrac{1}{3} + \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty Ei_1(\tau)\, \chi_n(\tau)\, d\tau. \tag{6}$$

Wir betrachten die Funktionenfolge $\psi_1(\tau)$, $\psi_2(\tau)$, ..., wo

$$\psi_1(\tau) = \tfrac{1}{2} Ei_1(\tau), \quad \psi_n(\tau) = \tfrac{1}{2}\int_0^\infty Ei(|\tau - t|)\, \psi_{n-1}(t)\, dt \quad (n = 2, 3, \ldots)$$

und haben

$$\int_0^\infty Ei_1(\tau)\, \chi_n(\tau)\, d\tau = 2\int_0^\infty \psi_1(\tau)\, \chi_n(\tau)\, d\tau$$

$$= \int_0^\infty \int_0^\infty \psi_1(\tau)\, Ei(|\tau - t|)\, \chi_{n-1}(t)\, dt\, d\tau = 2\int_0^\infty \psi_2(t)\, \chi_{n-1}(t)\, dt.$$

Analogerweise erhalten wir ferner

$$\int_0^\infty Ei_1(\tau)\, \chi_n(\tau)\, d\tau = 2\int_0^\infty \psi_3(\tau)\, \chi_{n-2}(\tau)\, d\tau$$

usw. Schließlich haben wir

$$\int_0^\infty Ei_1(\tau)\, \chi_n(\tau)\, d\tau = 2\int_0^\infty \psi_n(\tau)\, \chi_1(\tau)\, d\tau = \int_0^\infty Ei_2(\tau)\, \psi_n(\tau)\, d\tau. \tag{7}$$

Hopf (l. c.) hat bewiesen, daß die Reihe mit positiven Gliedern

$$\psi_1(\tau) + \psi_2(\tau) + \cdots$$

gegen 1 konvergiert, und zwar gleichmäßig in jedem endlichen Intervall. Die Funktion $Ei_2(\tau)$ ist beschränkt und positiv, woraus folgt (wie oben)

$$\int_0^\infty E i_2(\tau) \sum_{n=1}^\infty \psi_n(\tau)\, d\tau = \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty E i_2(\tau)\, \psi_n(\tau)\, d\tau$$

oder

$$\sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty E i_2(\tau)\, \psi_n(\tau)\, d\tau = \int_0^\infty E i_2(\tau)\, d\tau = E i_3(0) = \tfrac{1}{3}.$$

Mit Hilfe von (6) und (7) erhalten wir

$$I = \int_0^\infty \varphi(\tau)\, E i_1(\tau)\, d\tau = \tfrac{2}{3}.$$

Die Formel (5) gibt dann $k = \frac{3}{4} F$, was zu beweisen war.

Eine genäherte Lösung $B_1(\tau)$ des Milneschen Strahlungsproblems kann man als „richtig" bezeichnen, wenn der Milnesche Algorithmus $B_n(\tau) = \frac{1}{2}\int_0^\infty E i(|\tau - t|)\, B_{n-1}(t)\, dt$ eine Funktion im Limes gibt, die nicht nur der Milneschen Integralgleichung (1) genügt, sondern auch dem richtigen Werte πF des Strahlungsflusses entspricht. In diesem Sinne ist z. B. die bekannte Schwarzschildsche* Näherung $B_1(\tau) = F(\tau + \frac{1}{2})$ offenbar unrichtig.

17. September 1929.

---

* K. Schwarzschild, Gött. Nachr., math.-phys. Kl., 1906, S. 41.

Wo soll die Masse der potentiellen Energie eines Elementarteilchens lokalisiert werden?

Eine Bemerkung zur Arbeit von Wilhelm Anderson über die Kontraktionsenergie der Sterne.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 7. Oktober 1929.)

Es wird hier die Annahme betrachtet, daß die Masse der potentiellen Energie in entsprechenden Massenteilchen lokalisiert werden kann. Es werden daraus einige Schlüsse gezogen. Es wird gezeigt, daß dabei die elektrische Ladung sich mit der Geschwindigkeit ändern kann. Zum Schluß wird auf die Möglichkeit einer experimentellen Untersuchung dieser Frage hingewiesen.

Kürzlich hat Wilhelm Anderson* in einer interessanten Arbeit einige meiner Gedanken über die Energieverhältnisse in den Sternen weiter entwickelt, wobei er zu wichtigen Schlüssen gekommen ist. Dabei wird hervorgehoben, daß meine Annahmen nur dann richtig sein können, wenn die Masse der potentiellen Gravitationsenergie eines Körpers in diesem Körper lokalisiert werden kann. Eine solche Annahme scheint aber Herrn Wilhelm Anderson nicht ganz berechtigt zu sein. Nun möchte ich hier einige Gedanken wiedergeben, welche die Richtigkeit dieser Annahme zeigen könnten.

Wie bekannt, ist es üblich, die Masse der Energie von elektrostatischen Feldern der Protonen und Elektronen in gewissen Teilen des Raumes zu lokalisieren. Man könnte also sagen, daß die Masse der potentiellen Energie z. B. eines Elektrons nicht nur an diesem Elektron „haftet", sondern daß das ganze Elektron aus dieser Masse „besteht". Alle diese Beziehungen können und müssen auch auf die Gravitationsenergie übertragen werden. Dabei kann noch folgendes zugefügt werden: Sind A und B zwei gravitierende Körper, so muß Arbeit geleistet werden, um die Entfernung zwischen ihnen zu vergrößern. Ist die Masse der Körper m_A und m_B, so haben wir im einfachsten Falle für die gesamte Masse des Systems den Ausdruck

$$M = m_A + m_B + \frac{E}{C^2},$$

wo E die Energie und C die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Damit E wächst, müssen die Körper entfernt werden. Das kann aber nur dann eintreten, wenn einer oder beide Körper neue Energie erhalten, z. B.

* Wilhelm Anderson, ZS. f. Phys. **55**, 386, 1929.

Energiequanten absorbieren. Die Energie muß dabei direkt den Körpern zugeführt werden. Die gesamte Masse des Systems wird dabei anwachsen. Wo soll die zugeführte Energie lokalisiert werden? Aus dem Gesagten ist klar, daß diese Energie am einfachsten in den Körpern A und B zu lokalisieren ist.

Betrachten wir noch den umgekehrten Fall. Ein Lichtquant entfernt sich von einem Sterne. Dabei muß seine kinetische Energie in potentielle Gravitationsenergie übergehen. Ist hier keine Ausstrahlung oder Absorption von Energie durch das Quant vorhanden, so kann die gesamte Masse des Quants nach dem Gesetze der Erhaltung von Materie sich nicht ändern. Dabei wird aber die kinetische Energie in potentielle übergehen. Somit muß die Frequenz sich verkleinern und die Ruhemasse anwachsen.

Wie an anderer Stelle näher besprochen ist, wird gewöhnlich die Ruhemasse durch die Existenz einer elektrischen Ladung bedingt*. Es muß somit im betrachteten Falle das Lichtquant zu einer elektrischen Ladung evolutionieren.

Einen umgekehrten Fall haben wir dann, wenn eine elektrische Ladung durch ein Kraftfeld eine Beschleunigung erhält. Dann geht die potentielle Energie in kinetische über. Die gesamte Masse muß aber konstant bleiben**. Man hat dabei

$$m_0 = m + \frac{a\, m_0 v^2}{2 c^2}$$

oder***

$$\frac{A e_0^2}{c^2} - \frac{a A e_0^2 v^2}{2 c^4} = \frac{A e^2}{c^2}.$$

Daraus ergibt sich

$$e = e_0 \sqrt{1 - \frac{a v^2}{2 c^2}}.$$

Hier ist e die Ladung, v die Geschwindigkeit, A eine Konstante, welche von der Raumverteilung der Ladung abhängig ist, und a das Verhältnis der gesamten kinetischen Energie (z. B. Schwingungs- bzw. Rotationsenergie + Energie der Translationsbewegung) zur Energie der Translationsbewegung. Ist $a = 2$, so ergibt sich

$$e = e_0 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}, \tag{1}$$

* G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **57**, 566, 1929.

** In erster Linie gilt das nur für die Bewegung von Ladungen in Gravitationsfeldern.

*** Für den Fall einer unveränderlichen Verteilung der Ladung im Raume. Allerdings muß aber A sich bei Absorption oder Emission von Energiequanten ändern.

also die Beziehung, welche mit der bekannten Formel von v. Gleich* identisch ist.

Es kann nun die Frage gestellt werden, inwieweit diese Formel für die Bewegung von Ladungen im elektrischen Felde verwendet werden kann. Eine solche Frage kann selbstverständlich nur auf experimentellem Wege gelöst werden. Das Ziel dieser Mitteilung besteht also darin, die Möglichkeit eines Experimentes in dieser Richtung zu diskutieren.

Im Falle einer konstanten Ladung e_0 ist, wie bekannt, die von ihr erhaltene Energie beim Durchgang einer Potentialdifferenz V gleich

$$U_e = e_0 V. \tag{2}$$

Es kann jetzt die entsprechende Energie U_m im Falle konstanter Masse m_0 und veränderlicher Ladung berechnet werden. Es kann geschrieben werden

$$U_m = \frac{a m_0 v^2}{2}, \ (m_0 = \text{const}), \tag{3}$$

dagegen ist

$$U_e = \frac{a m_0 v^2}{2\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \left(m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}\right) \tag{4}$$

Aus den Gleichungen (2), (3) und (4) ergibt sich

$$U_m = e_0 V \sqrt{1 - \frac{2 U_m}{a m c^2}}$$

oder

$$U_m^2 + 2 \frac{e_0^2 V^2}{a m c^2} U_m - e_0^2 V^2 = 0.$$

Die positive Lösung dieser Gleichung ist

$$U_m = e_0 V \left(\sqrt{\frac{e_0^2 V^2}{a^2 m_0^2 c^4} + 1} - \frac{e_0 V}{a m c^2}\right). \tag{5}$$

Ist V genügend klein, so geht dieser Ausdruck in den einfachen

$$U = e V$$

über. Anderenfalls ist immer

$$U_m < e_0 V$$

und strebt einem bestimmten Werte zu:

$$\lim [U_m]_{V = \infty} = \tfrac{1}{2} a m c^2.$$

Wir bezeichnen

$$\frac{a m c^2}{e_0} = V_0. \tag{6}$$

* G. v. Gleich, Ann. d. Phys. **83**, 247, 1927.

Ist $a = 2$ (was der wahrscheinlichste Wert ist), so hat man im Falle eines Protons

$$V_0 = 1{,}88 \cdot 10^9 \text{ Volt}$$

und im Falle eines Elektrons

$$V_0 = 1{,}02 \cdot 10^6 \text{ Volt.}$$

Diese letztere Zahl ist aber nur dann gültig, wenn die Ruhemasse des Elektrons immer konstant bleibt. Das ist aber kaum der Fall, da das Elektron durch Absorption und Emission von Energiequanten seine Energie ändern kann, was auch die Änderung der Ruhemasse hervorrufen muß. Somit ist der Wert von V_0, der hier angegeben ist, keine absolute Konstante. Es ist möglich, daß V_0 proportional V ansteigen kann. Dann wäre es bisweilen ganz unmöglich, die vorgeführten Beziehungen experimentell zu prüfen. Es scheint mir, daß gerade ein solcher Fall am wahrscheinlichsten sein kann. Anderenfalls ist es möglich, die Sache experimentell zu untersuchen. Schon jetzt könnte man ein gewisses Beobachtungsmaterial zusammenstellen.

Die folgende Tabelle 1 gibt einige Werte von U_m als Funktion von V/V^0, welche gemäß der Formel (5) erhalten sind.

Tabelle 1.

V/V_0	U_m (als Funktion von $e_0 V$)	U_m (als Funktion von $e_0 V_0$)
0,01	0,990	0,0099
0,1	0,905	0,0905
0,2	0,820	0,1640
0,3	0,745	0,2235
0,4	0,677	0,2707
0,5	0,618	0,3091
0.6	0,566	0,340
0,7	0,521	0,365
0,8	0,481	0,385
0,9	0,446	0,401
1,0	0,415	0,415
1,2	0,363	0,436
1,5	0,304	0,456
2,0	0,237	0,474
3,0	0,162	0,486
4,0	0,123	0,492
5,0	0,099	0,496

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, kann U_m den Wert $\frac{1}{2} e_0 V_0$ nicht übersteigen. Somit ist die maximale Energie

$$U_{max} = m c^2; \ (a = 2), \tag{7}$$

wie es auch unter der Annahme zu erwarten wäre, daß die ganze potentielle Energie der Ladung in dieser Ladung lokalisiert werden muß.

Da V_0 einen viel kleineren Wert für Elektronen als für Protonen hat, ist es am bequemsten, die genannten Beziehungen experimentell für Elektronen zu prüfen. Man kann dabei am besten die kinetische Energie von Kathodenstrahlen bei bekannter Stromstärke und Spannung ermitteln. Es ist zu diesem Zweck die Wärmeentwicklung an der Antikathode oder die kinetische Energie $\left(\frac{m v^2}{2}\right)$ der Elektronen durch die Wirkung des Kathodenstrahles auf eine entsprechende ballistische Drehwaage (mit einer Vorrichtung zur Spiegelablesung) zu messen. Man kann schließlich auch die obere Grenze für die Frequenz ν_{max} der Bremsstrahlung messen und aus der Beziehung

$$h \nu_{max} = U_m \qquad (8)$$

die Energie berechnen. Diese Beziehung erlaubt schon jetzt eine annähernde Prüfung der Frage. Man kann nämlich aus den Messungen von Dessauer und Back* die Werte von U_m für 245 kV und 170 kV berechnen. Entsprechende Punkte sind in Fig. 1 dargestellt. Bei aller Unsicherheit der Messungen ist es klar, daß diese Punkte der Kurve, welche einer veränderlichen Ladung entspricht, näher liegen, als der Geraden, welche die Verhältnisse bei $e = \text{const}$ darstellt. Außerdem sei bemerkt, daß Dessauer und Back die äußerste Grenze des Bremsspektrums gemessen haben. Bei großen Expositionszeiten könnte aber diese Grenze sich leicht infolge der Bildung von Lichthöfen nach kleineren Wellenlängen verschieben. Das würde aber eine Hebung der Experimentalpunkte in Fig. 1 hervorrufen, was auch tatsächlich zu beobachten ist. Somit kann man behaupten, daß hier eine vorläufige Bestätigung der Formel (5) erhalten ist.

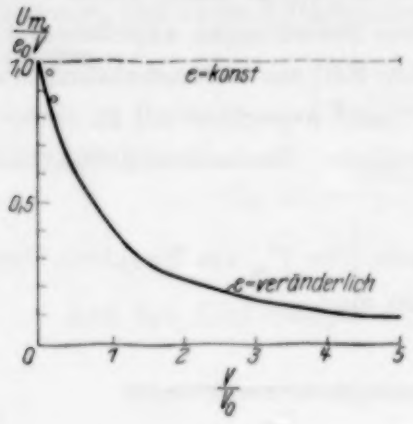


Fig. 1.

Würde man Messungen der Elektronenenergie bei noch höheren Spannungen ausführen, so könnten noch gröbere Methoden ausreichen. Die folgende Tabelle 2 gibt die obere Grenze für relative Fehler (in Prozenten ausgedrückt) solcher Messungen der Elektronenenergie an Kathodenstrahlen gemäß der Tabelle 1.

---

* F. Dessauer und E. Back, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 168, 1919.

Da jetzt Spannungen bis 10^6 Volt ziemlich leicht erhalten werden können, scheinen auch relativ grobe Meßmethoden hier auszureichen. Jedenfalls ist die Möglichkeit der experimentellen Klärung einer solchen wichtigen Frage genügend reell, und ich wage eine Vermutung auszusprechen, daß die Arbeit in dieser Richtung die hier gestellten Fragen lösen kann*.

Tabelle 2.

V (Volt)	Relativer Fehler	V (Volt)	Relativer Fehler
10000	1,0	600000	76,6
100000	10,5	700000	91,9
200000	22,0	800000	108
300000	33,3	900000	124
400000	47,6	1000000	141
500000	61,9		

Außer den hier erwähnten direkten können auch verschiedene indirekte Methoden verwendet werden. So ist es zum Beispiel möglich, für die Synthese von Atomkernen aus Protonen die Rechnung für den Fall veränderlicher und konstanter Masse durchzuführen. Der Einfachheit wegen habe ich immer die Masse konstant angenommen**. Inzwischen zeigt eine entsprechende Untersuchung der Frage, daß im Falle veränderlicher Masse die Übereinstimmung mit dem Experiment entschieden schlechter ist als im Falle konstanter Masse, obwohl die Differenzen innerhalb etwa 15 Prozent des Gesamtwertes liegen. Das kann unter anderem auch als Bestätigung des Gesagten betrachtet werden***.

Moskau, Physikal. Institut d. Techn. Hochschule, September 1929.

* Alles Gesagte darf aber nicht so verstanden werden, daß die Elektronenmasse absolut konstant ist. Bei Absorption oder Emission von Quanten muß sie sich entsprechend verändern, wie es wahrscheinlich bei der Auslösung von β-Elektronen durch γ-Strahlen der Fall ist.

** ZS. f. Phys. **54**, 724, 1929.

*** Bei einer eingehenden Untersuchung der Frage muß allerdings die Veränderlichkeit der Ladung in Betracht gezogen werden.

Über das Wahrscheinlichkeitsgesetz bei dem Zerfall radioaktiver Stoffe sehr kleiner Konzentration.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Oktober 1929.)

Es wird ein einfaches Experiment beschrieben, welches zeigt, daß bei sehr kleiner Konzentration des Präparates und großem Öffnungswinkel für α-Strahlen systematische, gesetzmäßige Abweichungen von den Wahrscheinlichkeitsgesetzen des radioaktiven Zerfalls existieren. Das deutet wahrscheinlich darauf hin, daß der Zerfall eines Atoms nicht von dem Zerfall des Nachbaratoms unabhängig ist. Zum Schluß wird auf die Möglichkeit der Aktivierung radioaktiver Stoffe durch kurzwellige Strahlung hingewiesen.

Wie bekannt, ist bewiesen, daß in Fällen des Zerfalles radioaktiver Stoffe größerer Konzentration bei Beobachtung der α-Strahlen mit kleinen Öffnungswinkeln die Wahrscheinlichkeitsgesetze gut bestätigt werden*.

Doch wurde in den letzten Jahren von Kutzner eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht, in welchen er gewisse Abweichungen von den Wahrscheinlichkeitsgesetzen beschreibt**.

Ich habe nun unter gewissen Bedingungen so große Abweichungen von der Wahrscheinlichkeit beobachtet, daß sie alles mir Bekannte hinter sich lassen. Bei allen bisherigen Messungen wurden relativ starke radioaktive Objekte untersucht. Dabei wurden die α-Teilchen mit Hilfe eines Szintillationsschirmes oder auf andere Weise gezählt. Die Entfernung zwischen dem α-Strahler und der Registrierapparatur war relativ groß. Würde in Wirklichkeit ein gewisser Zusammenhang im Zerfalle der Nachbaratome existieren, so könnte das unter den genannten Bedingungen nur schwer festgestellt werden. Es ist nämlich sehr unwahrscheinlich, daß beide α-Teilchen, welche gleichzeitig von zwei Nachbaratomen emittiert werden, durch die erwähnte Apparatur registriert werden. Um diesen Übelstand zu beseitigen, arbeitete ich mit Zinksulfidschirmen, welche mit schwachem Niederschlage radioaktiver Stoffe von längerer Lebensdauer bedeckt waren. Das Ra-Äquivalent betrug dabei etwa 10^{-12} g/mm^2. In diesem Falle muß erwartet werden, daß mehr als 50 % aller α-Teilchen in der relativ dicken Zinksulfidschicht absorbiert werden und Szintillationen hervorrufen. Somit ist die Wahrscheinlichkeit der Beobachtung zweier Teilchen, welche gleichzeitig emittiert werden, größer als 0,5.

* Vgl. W. Bothe, Handb. d. Phys., Bd. XXII, S. 196, 1926.

** Walter Kutzner, ZS. f. Phys. **44**, 655, 1927, wo weitere Literatur angezeigt ist.

Tabelle 1.

t	0	0,33	1	2	4	8	16	32	Messungsreihe
N	884	590	484	357	205	61	14	—	I
N	631	434	393	227	113	39	5	1	II
N	98	65	53	25	20	10	2	—	III
ΣN	1633	1089	930	609	338	110	21	1	

Im übrigen war die von mir gebrauchte Apparatur derjenigen von Rutherford und Geiger ähnlich*. Die Beobachtungen wurden mit möglichst großer Sorgfalt durchgeführt, indem man jeden Tag zur Vermeidung jeder Ermüdung der Augen des Beobachters nur etwa einige Hundert Szintillationen zählte. Die Genauigkeit der Zeitregistrierung hatte eine untere Grenze von etwa $^1/_3$ sec. Um diese Grenze zu unterschreiten, wendete man folgende Methode an: Es wurde die Zahl der Szintillationen gezählt, welche gleichzeitig im Gesichtsfelde des Mikroskops zu sehen waren**. Es entstanden dabei Reihen von Zahlen folgender Art:

...1211121123111211222332221111112121...

Die Szintillationen, welche dem Auge gleichzeitig erscheinen, müssen Zeitabstände weniger als 0,1 sec haben. In solcher Weise konnte festgestellt werden, daß 33 % aller Zeitabstände zwischen 0 und 0,1 sec liegen. Ein Teil der erhaltenen Zahlen ist in der Tabelle 1 vorgeführt. N bedeutet die Zahl der Zeitabstände, welche größer als t sind. Die Einheiten, in welchen t gemessen ist, haben den Wert von 0,3 sec.

Sollen die Wahrscheinlichkeitsgesetze anwendbar sein, so muß die Gleichung bestehen:

$$\lg N = \lg N_0 - mt \lg e. \qquad (1)$$

Hier ist N_0 der Wert von N bei $t = 0$, $m = N_0/\Sigma t$ und $e = 2{,}718$.

In Fig. 1 ist eine Experimentalkurve (k) gezeichnet, welche einer Beobachtungsreihe von W. Kutzner entspricht, sowie meine Experimentalkurven, welche verschiedenen Messungsreihen angehören, ebenso wie Gerade, die gemäß Formel (1) erhalten sind. Aus der Figur ist ohne weiteres klar, daß bei mir (Kurven I, II und I + II + III) in allen Fällen systematische Abweichungen von der Theorie vorhanden sind. Diese Abweichungen können also nicht zufällig sein. Würde man die Ursache dieser Abweichungen in den radioaktiven Erscheinungen suchen, so müßte man zu

* E. Rutherford und H. Geiger, Phil. Mag. **20**, 692, 1910.

** Diese Szintillationen konnte man selbstverständlich nur nacheinander registrieren.

der Annahme kommen, daß die Atome sich gegenseitig beeinflussen*. Es sind nämlich sehr kurze und sehr lange Zeitintervalle möglicher, als es zu erwarten ist. Mit anderen Worten, die Szintillationen erscheinen gruppenweise. Es scheint also, als ob der Zerfall eines Atoms relativ oft vom Zerfall von Nachbaratomen begleitet wird. Dementsprechend kann die Frage gestellt werden, in welcher Weise die Nachbaratome aufeinander wirken. In erster Linie müssen hier die α- und γ-Strahlen in Betracht gezogen werden. Was die α-Strahlen betrifft, so können sie hier nur

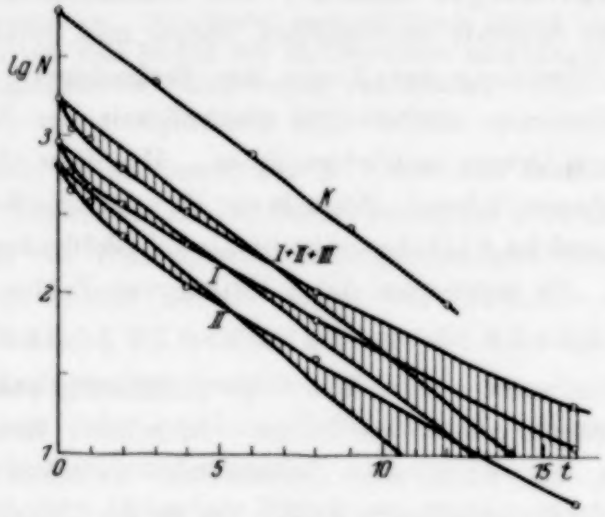


Fig. 1.

eine geringere Rolle spielen, da ja die α-Teilchen, welche eine Szintillation hervorrufen, ihre Energie verlieren und andere Atome nicht mehr aktivieren können. Falls aber die γ-Strahlen aktivierend wirken, so ist es berechtigt, die Frage zu stellen, inwieweit man überhaupt durch kurzwellige Strahlung die radioaktiven Prozesse beeinflussen kann. Es wurden deshalb Versuche angestellt, die Präparate durch die Wirkung von γ-Strahlen zu aktivieren. Als γ-Strahler wurde ein Ra-Präparat in einer etwa 0,2 mm dicken Bleihülle verwendet. Die Bleihülle absorbierte praktisch alle α-Strahlen. Falls ein solcher γ-Strahler unter die zu beobachtende Stelle des Zinksulfidschirmes mit dem radioaktiven Niederschlage gelegt war, konnte man eine Vermehrung der Szintillationen um etwa 45% beobachten. Eine ähnliche Erscheinung wurde sogar bei der Bestrahlung

* Es können selbstverständlich auch andere Annahmen gemacht werden; man kann z. B. vermuten, daß die Szintillationsfähigkeit des Schirmes zeitlichen Schwankungen unterworfen ist. Auch gewisse Schwankungen der Aufmerksamkeit oder der Sehschärfe des Beobachters könnten eine Rolle spielen. Meines Wissens wurden aber ähnliche Erscheinungen bisher nicht beobachtet.

mit Röntgenstrahlen erhalten *. Es ist nicht möglich, diesen Effekt als eine Aktivierung der radioaktiven Stoffe eindeutig zu erklären. Allerdings ist die Möglichkeit einer solchen Erklärung nicht ausgeschlossen **. Es muß aber betont werden, daß dieser Effekt bei sehr kleinen Konzentrationen erhalten ist. Bei größeren Konzentrationen müßten die Atome einander in solchem Maße beeinflussen, daß weitere Aktivierung schon unmöglich wäre. Auf diese Weise könnte man unschwer die negativen Ergebnisse aller bisher in dieser Richtung ausgeführten Experimente erklären.

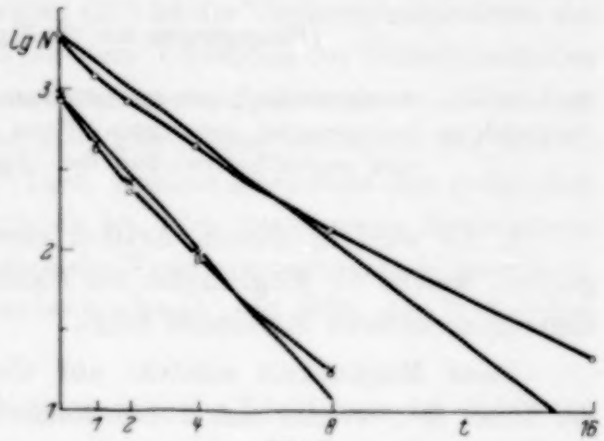


Fig. 2.
○ nicht aktiviert, × aktiviert mit Röntgenstrahlen, Δ aktiviert mit γ-Strahlen.

In Fig. 2 sind die Ergebnisse der sichersten Beobachtungen analog Fig. 1 zusammengestellt. Man sieht aus dieser Figur, daß die Wirkung der Röntgen- sowie der γ-Strahlen praktisch dieselbe ist. Das deutet auch darauf hin, daß hier kein zufälliger Fehler eine Rolle spielen kann. Bei weniger wichtigen Fragen würde man sich meist mit den erhaltenen Ergebnissen begnügen und die Aufgabe als qualitativ gelöst betrachten. Die große Wichtigkeit und Kompliziertheit der Frage erlaubt jedoch nicht, diese außerordentlichen Resultate ohne weiteres als endgültige anzusehen. Allerdings scheinen diese Ergebnisse trotz der Überraschung, die sie bieten, doch sicherer zu sein als die Aktivierung von Blei sowie die Erhöhung der Aktivität von Polonium durch Sonnenstrahlen, worüber Deslandres*** und Maracineanu**** mehrmals geschrieben haben.

Moskau, Physikal. Institut der Techn. Hochschule, Oktober 1929.

---

* Vgl. A. Smits und W. A. Frederikse, ZS. f. Elektrochem. **34**, 350, 1928.

** Jedenfalls konnten keine Szintillationen nach der Bestrahlung von Zinksulfidschirmen ohne radioaktive Beimengung beobachtet werden. Es kann aber zugelassen werden, daß die Empfindlichkeit des Zinksulfides durch Bestrahlung erhöht werden kann.

*** H. Deslandres, C. R. **184**, 1324, 1549, 1927.

**** St. Maracineanu, ebenda **184**, 1322, 1547, 1927.

Über eine mögliche Form des metallischen Stickstoffs.

Von **G. Horowitz** in Leningrad.

(Eingegangen am 23. September 1929.)

Es wird eine energetische Existenzmöglichkeit einer metastabilen (auf 3 Volt im Vergleich zu der normalen angeregten) Form des metallischen Stickstoffs gezeigt, und angenähert werden ihre Eigenschaften berechnet.

1. Es wird in diesem Artikel eine angenäherte Rechnung durchgeführt, welche die Möglichkeit der Existenz einer metallischen Form des angeregten aktiven Stickstoffs zeigt.

Diese Möglichkeit entsteht auf Grund der Kohlenstoffähnlichkeit der Ionen N^+, welche eine homöopolare Anziehung der Ionen zur Folge hat. Es ist auch möglich, daß dieser Umstand die abnorm große Dissoziationswärme des gewöhnlichen Stickstoffmoleküls verursacht. Eine theoretische Durchrechnung dieses Falles, auch eine angenäherte, ist aber ganz unmöglich. Nur eine angenäherte „quasi-theoretische" Abschätzung der Eigenschaften des Gitters ist möglich: manche Größen, die nicht direkt ausgerechnet werden können, werden experimentellen Daten entnommen, was wegen der Existenz des Kohlenstoffgitters möglich ist.

2. Wir denken uns die Zusammensetzung unseres Gitters aus N^+-Ionen und Elektronen in folgender Weise. Es sei uns gelungen, die N^+-Ionen zu neutralisieren, indem ihre Zentralladung auf eine Einheit (Protonenladung) vermindert sei; dies muß aber in solcher Weise geschehen, daß die Energie, die Größe und die elektrischen Eigenschaften der Ionen sich nicht verändert haben. Aus solchen neutralisierten Ionen bauen wir ein Kristallgitter analog dem Diamantengitter auf. (Die Durchrechnung eines graphitähnlichen Gitters wäre viel schwieriger; das wirkliche Stickstoffgitter muß dabei von diesen beiden Gittern etwas verschieden sein und wir schätzen hier, wie aus den weiteren Ausführungen zu sehen ist, nur die obere Grenze der Energie des Gitters ab.) Weiter führen wir die entnommenen Elektronen als ein Elektronengas wieder in das Gitter hinein und vermehren die Kernladung der Ionen wieder um eine Elementarladung. Die Gitterenergie ist jetzt als Summe von fünf Teilen zu be-

trachten: I. die Energie des diamantähnlichen Gitters, II. die Wechselwirkungsenergie des Elektronengases und der zusätzlichen (fiktiven und punktförmigen) positiven Ionen mit den neutralisierten Ionen, III. die Wechselwirkungsenergie des Elektronengases mit den zusätzlichen punktförmigen Ionen, IV. die kinetische Energie der Elektronen (nach Fermi), V. die Energie, die wegen der Veränderung des Gitters durch das Eingreifen von neuen Kräften entsteht.

3. Die erste von diesen Energien (E_1) ist der Verdampfungswärme des Diamantengitters gleich, die noch mit dem Verhältnis der Gitterkonstanten des Diamantengitters und des unserigen zu multiplizieren ist. Dies Verhältnis („Ähnlichkeitsfaktor") ist aber gleich dem Verhältnis der Radien des Kohlenstoffatoms und des N^+-Ions, welches seinerseits dem reziproken Verhältnis der Zentralladungen gleich ist. Zur Bestimmung der letzteren muß man die Abschirmungskonstante der Vierelektronensysteme berechnen. Die letztere wird nach der Quantenmechanik mit Hilfe der Ritzschen Methode ermittelt.

Die Schrödingersche Gleichung für vier Elektronen im Felde der Ladung $+ne$ lautet:

$$\Delta_{1,2,3,4}\psi + k^2\psi\left[\sum_1^4 \frac{ne^2}{r_x} - \sum_1^6 \frac{e^2}{r_{xi}} + E\right] = 0.$$

Es sei die Lösung dieser Gleichung dem Produkt aus vier Funktionen φ_i (für die einzelnen Elektronen) gleich. Jede der Funktionen φ_i ist durch die Gleichung

$$\Delta_i\varphi_i + k^2\left[Z^2E_0 + Z\frac{e^2}{r_i}\right]\varphi_i = 0$$

definiert, wo Z die gesuchte „Zentralladung" ist. Zwei Elektronen gehören zur Gruppe mit den Quantenzahlen 2, 0 (I. Gruppe) und zwei Elektronen zur Gruppe mit den Quantenzahlen 2, 1 (II. Gruppe). Jetzt wird die Energie E gleich

$$E = 4Z^2E_0 + 4e^2(Z-n)\int\frac{\varphi_i^2\,dv_i}{r_i}$$

$$+ e^2\overset{\text{II, I}}{\int}\frac{\varphi_i^2\varphi_x^2\,dv_i\,dv_x}{r_{ix}} + 4\overset{\text{I, II}}{\int}\frac{\varphi_i^2\varphi_x^2\,dv_i\,dv_x}{r_{ix}} + \overset{\text{II, II}}{\int}\cdots$$

(die oberen Indizes I, II zeigen, zu welchen Gruppen die wechselwirkenden Elektronen gehören).

Die Integration ergibt

$$\int \frac{\varphi_i^2 \, dv_i}{r_i} = \frac{1}{4\alpha_0}, \quad \overset{\text{I, I}}{\int} \frac{\varphi_i^2 \varphi_x^2 \, dv_i \, dv_x}{r_{ix}} = \frac{68}{512}, \quad \overset{\text{I, II}}{\int} \cdots = \frac{83}{512},$$

$$\overset{\text{II, II}}{\int} \cdots = \frac{93}{512}, \qquad E_0 = -\frac{e^2}{8 a_0}.$$

Wir erhalten also

$$E = \frac{e^2}{a_0}\left[\frac{Z^2}{2} + \frac{493}{512} Z - nZ\right].$$

Die wirkliche Zentralladung Z_0 nach Ritz entspricht dem Minimum dieses Ausdruckes, ist also gleich

$$Z_0 = n - \frac{493}{512}.$$

Die Abschirmungskonstante können wir also gleich Eins annehmen und erhalten damit für den Ähnlichkeitsfaktor den Wert $\frac{4}{3}$. Die Energie E_1 in Volt ausgedrückt ist:

$$E_1 = -\frac{140}{23} \cdot \frac{4}{3} = -8{,}2 \text{ Volt}.$$

4. Wir rechnen jetzt die Energie E_{II} aus. Dabei ist folgendes wichtig. Da wir angenommen haben, daß bei der Neutralisation eines N^+-Ions seine innere Energie sich nicht verändert hat, so muß die Energie E_{II} auf die Größe der Energie vermindert werden, die der Wechselwirkung jedes zusätzlichen Ions mit dem neutralisierten Ion, in dessen Zentrum sich das genannte Ion befindet, entspricht. Darum besteht die Wechselwirkungsenergie eines zusätzlichen Ions und eines Elektrons mit dem Gitter aus neutralisierten Ionen aus zwei Teilen:

a) Die Wechselwirkungsenergie eines Dipols mit dem kohlenstoffähnlichen Gitter, aus welchem ein Atom weggenommen ist, in dem also vier Valenzen frei sind. Es ist sehr wahrscheinlich, daß solche Absorption des Dipols von dem Gitter mit einer Abgabe der Energie verbunden ist.

Wir schätzen hier nur die obere Grenze der Energie ab. Es ist wichtig zu zeigen, daß diese obere Grenze niedriger als die Energie der freien Atome liegt. Das ist die Bedingung der Existenzmöglichkeit des metallischen Stickstoffs als einer metastabilen Substanz. Es hat aber keinen Sinn, die niedere Grenze zu bestimmen, denn es ist selbstverständ-

lich, daß die Substanz metastabil sein muß: wäre es anders, so müßte sie anstatt des gewöhnlichen gasförmigen Stickstoffs in der Natur existieren.

Darum können wir die negative Energie (a), die nicht bestimmt sein kann, außer acht lassen.

b) Die Wechselwirkungsenergie eines Elektrons mit dem neutralisierten Ion, das ihm am nächsten liegt. Diese Energie ist der Wechselwirkungsenergie des Elektrons mit dem ganzen Gitter, multipliziert mit einem Faktor K, gleich. Wir müssen ins Auge fassen, daß dieser Faktor bei der Wechselwirkung mit neutralen Atomen im allgemeinen größer sein muß als im Falle von geladenen Atomen. Im ersten Falle nehmen die Kräfte mit der Entfernung offenbar schneller ab als im zweiten; die Wirkung des nächstliegenden Atoms ist also relativ größer. Nehmen wir also die Größenordnung von K aus Daten für Alkalimetalle (hier bewegen sich die Elektronen im Felde von geladenen Ionen), so muß sie sicher kleiner sein als die von uns gesuchte Größe. Für Alkalimetalle liegt die Größe K (das Verhältnis des Ionisationspotentials des Atoms zur Ionisationsenergie des Gitters) zwischen 0,7 (für Lithium) und 0,85 (für Kalium). Wir nehmen den kleinsten Wert 0,7 an, um sicher die obere Grenze dieser negativen Energie zu erhalten. Die Wechselwirkungsenergie eines Elektrons mit dem neutralen Gitter ist aber dieser Energie für das Diamantgitter, multipliziert mit dem Ähnlichkeitsfaktor, gleich. Wir suchen jetzt die Energie eines freien Elektrons, das sich im Innern des Diamantgitters bewegt. Diese Größe bestimmen wir als Differenz der roten Grenzen des inneren und äußeren lichtelektrischen Effekts für Diamant. Die entsprechenden Wellenlängen sind ungefähr 650 und 260 mμ (die letztere Zahl ist für Graphit gültig; da aber die Energien dieser beiden Formen von Kohlenstoff nicht sehr verschieden sind, so können wir die Zahl benutzen). Das ergibt 2,9 Volt, und für die Energie E_{II} erhalten wir

$$E_{II} = -2{,}9 \cdot 0{,}7 \cdot \tfrac{4}{3} = -2{,}7 \text{ Volt.}$$

5. Die Wechselwirkungsenergie E_{III} des Elektronengases mit den Zusatzionen berechnen wir nach der Frenkelschen Formel

$$\varphi = \frac{2\pi e}{\gamma R}\left(C - \frac{a^2}{R^2}\right)^*.$$

Die Größe γ bestimmt das Volumen γR^3, das zu einem Ion gehört. C ist eine Konstante, R die Entfernung von Nachbarionen, a der „Radius

* ZS. f. Phys. **29**, 214, 1924.

der Kugel, in die Elektronen nicht eindringen können". Wir nehmen die Größen γ und C, die einem körperzentrierten kubischen Gitter entsprechen, an und dividieren das so erhaltene Potential durch 2, weil das Diamantgitter aus einem kubischen, körperzentrierten durch Entfernung eines halben Atoms entsteht.

Diese Werte sind: $\gamma = 0{,}77$, $C = 0{,}35$ (nach Frenkel).

Die Größe a setzen wir gleich Null; sie ist zum Teil durch die quantisierten Dimensionen der Elektronenbahnen, zum Teil durch die Wechselwirkung des Elektrons mit den Elektronenschalen der Ionen bestimmt. Wir nehmen aber die Ionen als punktförmig an; die Elektronen gehören zum Elektronengas, sind also nicht an bestimmte Quantenbahnen gebunden.

Es ist zu bemerken, daß die Frenkelsche Formel von vornherein zu große absolute Energiewerte gibt, da sie eine gleichmäßige Dichte der Elektronenflüssigkeit annimmt. In Wirklichkeit verdichten sich die Elektronen etwas an Stellen hohen Potentials, wo ihre kinetische Energie kleiner ist. Doch stimmt die Frenkelsche Formel für Alkalimetall mit dem Experiment sehr gut überein, wenn die kinetische Energie der Elektronen nach Fermi berücksichtigt ist. Setzen wir $R = \frac{3}{4} \cdot 1{,}54$ Å, so wird

$$E_{III} = -17{,}8 \text{ Volt.}$$

6. Zur Bestimmung der Anteile IV und V der Energie finden wir zuerst das spezifische Gewicht der metallischen Form, welches gleich etwa 10 ist. Nach Fermi ergibt sich daraus für die mittlere kinetische Energie des Elektrons 12,15 Volt (unser E_{IV}) und für die maximale 20,25 Volt. Wir erhalten den Kompressibilitätskoeffizienten, indem wir den Kompressibilitätskoeffizienten für Diamant durch $(\frac{4}{3})^3$ dividieren; es wird $0{,}7 \cdot 10^{-7}$. cm²/kg. Der resultierende Druck, welcher der Kompression des Gitters zufolge der Energie III und der Dehnung desselben zufolge der kinetischen Energie der Elektronen entspricht, ist gleich etwa 1 500 000 Atm. (nach Frenkel betrachtet man die Fermische Energie als potentielle, welche dem Quadrat der Entfernung der Atome umgekehrt proportional ist). Dem entspricht eine lineare Dehnung des Gitters auf etwa 3,5 % und die kubische auf 10,5 %, was eine Erniedrigung des spezifischen Gewichts bis 9 zur Folge hat. Die entsprechende Energieänderung ist sehr klein:

$$E_V \simeq -0{,}1 \text{ Volt.}$$

7. Die Energie des metallischen Gitters ergibt sich gleich

$$E = (-8{,}2 - 2{,}7 - 17{,}8 + 12{,}15 - 0{,}1) = -16{,}6 \text{ Volt.}$$

Da die Energie der gewöhnlichen Form gleich $-(24{,}5 - 9{,}5/2) = -19{,}7$ Volt ist, so ist die Anregungsenergie unserer Form 3,1 Volt. Die Verdampfungswärme der einzelnen Stickstoffatome aus dem Gitter ist gleich $-1{,}7$ Volt $= 40$ cal. Darum stellt das metallische Gitter einen metastabilen Sprengstoff mit nicht zu großer Aktivationsenergie dar. Weiter bestimmt sich die Ablösungsenergie beim lichtelektrischen Effekt nach der Formel $E - E_{IV} \cdot \frac{2}{3}$ zu 8,5 Volt. Dieser Wert ist größer als alle bei Metallen und Dielektriken beobachteten Werte. Weiter ist, wie oben gesagt, das spezifische Gewicht gleich 9 und der Kompressibilitätskoeffizient $0{,}7 \cdot 10^{-7}$ cm²/kg. Unser Stoff hat auch eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit wegen der großen Konzentration der Elektronen.

Bei der Berechnung der Energien II und III haben wir Fehler von entgegengesetztem Vorzeichen gemacht. Wir haben aber noch zwei weitere Ursachen, die die Energie vermindern. Es ist aber leider gar nicht möglich, ihre Wirkung quantitativ zu bestimmen.

8. Nach der Statistik von Fermi wird die Verminderung der Elektronenkonzentration durch einen Austritt von Elektronen mit maximaler kinetischer Energie aus dem System verwirklicht; darum können sich im Innern des Metalls energiereichere neutralisierte Atome und Moleküle bilden. Diese Vorgänge, die von sich selbst endothermisch sein sollten (wenn alle Elektronen den mittleren Energiewert haben), entfernen aber aus dem System Elektronen maximaler Geschwindigkeit und können somit die Gesamtenergie des Systems vermindern.

Diese Erscheinung ist ganz allgemein und hat noch manche Folgen. Zum Beispiel muß sie die Aktivationsenergie für Reaktionen in flüssiger und fester Phase, manchmal sehr stark, herabsetzen, weil hier immer viele genügend angeregte Atome und Moleküle existieren. Vielleicht ist das die Ursache der anomal großen Geschwindigkeiten mancher Reaktionen. Diese Erscheinung muß nicht nur bei Metallen, sondern auch bei Dielektriken auftreten. Im letzteren Falle haben wir anstatt verschiedener Werte der kinetischen Energie der Elektronen eine Mannigfaltigkeit von Energieniveaus, welche den „Austauscheffekt“ verursacht; auf diese Niveaus wird die Fermische Statistik angewendet. Experimentell wird diese Tatsache dadurch begründet, daß bei Dielektriken wie bei Metallen die Ablösungsarbeit beim Photoeffekt etwa zweimal kleiner ist als das Ionisationspotential der Dämpfe. Theoretisch wurde die Fermische Statistik zum Austauscheffekt von Bloch in seiner Theorie der Metalle angewendet*.

* ZS. f. Phys. **52**, 555, 1929.

9. Als zweite Ursache der Energieverminderung müssen wir die Abänderung der Form des Gitters selbst, und nicht nur der Gitterkonstante, wegen der Einführung der Kräfte III und IV nennen. Prof. Frenkel hat mich darauf hingewiesen, daß die Metalle gewöhnlich in Gittern kristallisieren, die der dichteren Packung der Atome entsprechen. Dieser Umstand hat eine Abänderung des diamantähnlichen Gitters zur Folge, welche nur mit einer Energieverminderung verbunden sein kann; denn eine solche Kristallisation der Metalle ist dadurch verursacht, daß die elektrostatische Energie der Elektronenflüssigkeit am kleinsten ist.

10. Was die Stabilität der metallischen Form von Stickstoff betrifft, so können wir nur auf die Ähnlichkeit des Stoffes mit den gewöhnlichen organischen Sprengstoffen hinweisen.

Zur Explosion muß man ein Stickstoffatom (siehe § 8) aus seiner Ruhelage im Gitter genügend weit verschieben. Im Falle organischer Sprengstoffe ist eine intramolekulare Verschiebung der Atome nötig; die Kräfte, die einer solchen Verschiebung entgegenstehen, sind von etwa derselben Ordnung wie im metallischen Stickstoffgitter*.

Die Herstellungsmöglichkeit des metallischen Stickstoffs besteht darin, daß man kristallinische Keime erhält und sie im einatomigen aktiven Stickstoff wachsen läßt. Es scheint uns am wahrscheinlichsten, daß diese Keime sich bei der Wirkung des aktiven Stickstoffs auf eine Kohlenstoffoberfläche bilden können. Wegen ihrer homöopolaren Affinität muß die Kohlenstoffoberfläche die N^+-Ionen adsorbieren; und der adsorbierte atomare Stickstoff kann weiter allmählich in ein kohlenstoffähnliches Gitter übergehen.

---

* Der Stickstoff ist nicht der einzige (unter gewöhnlichen Verhältnissen) gasförmige Stoff, der als metastabiles Gitter existieren kann. In jedem beliebigen Lithiumsalz können die Li^+-Ionen, deren elektrische Eigenschaften sehr nahe den punktförmigen Ladungen stehen, durch H^+-Ionen ersetzt werden, was die Eigenschaften des Gitters sehr schwach verändert. Solche „Wasserstoffsalze" — Wasserstoffionengitter — haben eine Energie, deren Größe die Energie entsprechender gewöhnlicher Wasserstoffvereinigungen um ungefähr 100 bis 150 kcal/Mol übertrifft. Ihr Stabilitätsgrad ist kleiner als bei der hier ausführlich betrachteten Allotropie des Stickstoffs, denn die Kräfte, die eine Verschiebung der Teilchen in den Gittern der Lithiumsalze verhindern, sind von kleinerer Größenordnung als die entsprechenden Kräfte im diamantähnlichen Gitter. Andererseits ist die Möglichkeit der Realisierung eines Wasserstoffionengitters größer als die des metallischen Stickstoffs, denn für ersteres gibt es natürliche Kristallisationszentra — die Kristalle entsprechender Lithiumsalze.

Als günstige Bedingungen müssen dabei folgende Umstände genannt werden: 1. die Anwesenheit von metastabilen Atomen im aktiven Stickstoff, die auf 2,5 Volt gegen die normalen angeregt sind, 2. die angenäherte Gleichheit der Gitterkonstanten der Kohlenstoff- und Stickstoffgitter.

Herrn Prof. Dr. J. Frenkel, der mir eine Reihe wertvoller Bemerkungen gemacht hat, möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Leningrad, im August 1929.

Berichtigung

zu der Arbeit „Über das Magnetisierungsdiagramm von Eiseneinkristallen“ von G. J. Sizoo*.

Fig. 1 dieser Arbeit enthält einige Fehler, welche bei der Korrektur der Zeichnungen übersehen worden sind. Sie ist durch untenstehende Abbildung zu ersetzen.

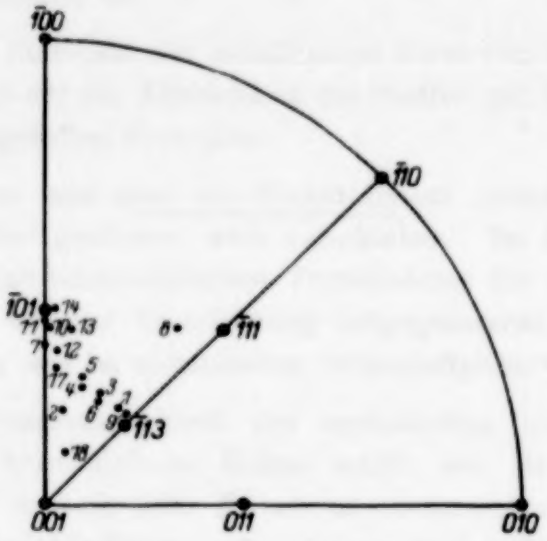


Fig. 1. Lage der Längsachse der Kristalle in stereographischer Projektion.

* ZS. f. Phys. **56**, 649, 1929.

Bemerkungen über den Diamagnetismus von festem Wismut*.

Von **P. Ehrenfest** in Leiden (Holland).

(Eingegangen am 4. November 1929.)

Argumente zugunsten der Hypothese, daß die abnormal hohe diamagnetische Suszeptibilität von Bi und Sb durch Elektronenbahnen geliefert wird, die — im Kristallgitter fest orientiert — mehr als ein Atom des Gitters umfassen.

Herr Raman hat kürzlich mit einigen Bemerkungen** angeknüpft an eine Hypothese, die ich 1925 zur Erklärung der abnormalen Größe des Diamagnetismus von Wismut und Antimon entwickelt hatte***. Da ich die betreffende Note ausschließlich in holländischer und russischer Sprache publiziert habe und in letzter Zeit mehrere briefliche Anfragen darüber an mich gelangt sind, so erlaube ich mir, meine damaligen Bemerkungen, etwas verkürzt, hier zu wiederholen.

Die diamagnetische Suszeptibilität von festem Wismut übertrifft — pro Atom berechnet — auffallend stark die der meisten anderen Stoffe, In der folgenden Tabelle sind die Werte von χ für ein Grammatom bzw. Grammion für verschiedene Stoffe angegeben; in [ ] sind die Anzahlen der Elektronen beigefügt****.

[83] Bi 292		[80] Hg 38
[51] Sb 114		[82] Pb 21
[31] Ga 16		

Weiter:

	[2] He 1,74	
[9 + 1] F^- 11,5	[10] Ne 6,2	[11—1] Na^+ 6,5
[17 + 1] Cl^- 19,5	[18] Ar 16,8	[19—1] K^+ 14,5
[35 + 1] Br^- 39,5		
[53 + 1] J^- 60,5		

Nun war meine Hypothese: Die abnormal hohe diamagnetische Suszeptibilität des festen Bi und Sb wird durch Elektronenbahnen geliefert, die — im Kristallgitter fest orientiert — mehr als ein Atom umfassen.

---

* Auszug aus einer 1925 in holländischer Sprache publizierten Note.

** Nature **123**, 944, 1929; **124**, 412, 1929.

*** Physica **5**, 388, 1925.

**** J. Dorfmann, ZS. f. Phys. **17**, 98, 1923; G. Joos, ebenda **19**, 347, 1923; **32**, 835, 1925.

Argumente:

1. Die diamagnetische Suszeptibilität wird für einatomige Edelgase bekanntlich durch die Paulische* Formel dargestellt:

$$\chi = -2{,}85 \cdot 10^{10} \sum \overline{r_i^2} \text{ (pro Grammatom)}, \qquad (1)$$

wo $\overline{r_i^2}$ das Zeitmittel des Quadrats des Abstandes der Elektronen vom Kern ist ($i = 1, 2, \ldots, Z$, wenn Z die Atomnummer)*.

Auch für Ionen in festen Salzen konnte G. Joos** die χ-Werte sehr befriedigend mit Hilfe von (1) erklären.

Man bekam so für die Radien der äußersten Elektronenbahnen Werte, die gut mit denjenigen Werten übereinstimmen, die man auf Grund von Messungen der Gitterkonstante erwarten konnte.

Da die Formel (1) für Elektronenwolken abgeleitet worden ist, die freie Larmorrotation um das Magnetfeld ausführen können, ist ihre Anwendung auf den letzten Fall eigentlich nicht ohne weiteres erlaubt.

Selbst unter extrem günstigen Annahmen über die Verteilung der Elektronen im Bi-Atom würde die Formel (1) für den Durchmesser des Atoms mindestens 8 Å liefern, während der Abstand zwischen zwei Nachbaratomen im Bi-Gitter 3,11 und 3,47 Å beträgt***.

2. Die diamagnetische Suszeptibilität von Bi fällt beim Schmelzpunkt von ihrem abnormal hohen Werte in diskontinuierlicher Weise auf einen mehr als zehnmal kleineren und also ganz normalen Betrag. Ganz analog ist es bei Sb und Ga****.

3. Dieselben drei Metalle zeigen die abnormale Erscheinung, daß beim Schmelzen das elektrische Leitvermögen größer (!) wird; bei Bi im Verhältnis 0,45 : 1, bei Sb 0,70 : 1, bei Ga 0,58 : 1. (Das normale Verhalten ist bekanntlich eine Abnahme des Leitvermögens, wie z. B. beim Hg im Verhältnis 4 : 1, beim Ag 2 : 1, beim Na und K 1,15 : 1 †.)

---

* W. Pauli, ZS. f. Phys. **2**, 201, 1920. Man beachte dort die Note 1, S. 203. Siehe ferner P. Debye, Handb. f. Radiologie VI, S. 675.

** G. Joos, ZS. f. Phys. **19**, 347, 1923; **32**, 835, 1925.

*** W. H and W. L. Bragg, X-Rays and Crystalstructure, S. 173.

**** P. Curie, Oeuvres, S. 270; K. Honda, Ann. d. Phys. **32**, 1027, 1910; M. Owen, Ann. d. Phys. **37**, 657, 1912. Bei Ga bleibt die diamagnetische Suszeptibilität auch im unterkühlten Zustand klein. Die Kristallstruktur von Bi und Sb ist dieselbe, die von Ga war 1925 noch unbekannt. Professor Jaeger in Groningen, der auf meine Bitte die Ga-Struktur daraufhin untersuchte (F. M. Jaeger, P. Terpstra und H. G. K. Westenbrink, Versl. Amsterdam **35**, 832, 1926), fand in der Tat auch bei Ga die so charakteristische Bi-Struktur.

† Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 1051 und 1052; E. Wagner, Ann. d. Phys. **33**, 1486, 1910. Man könnte dies mit einer eventuellen Volumenverkleinerung

4. Die diamagnetische Suszeptibilität eines Bi-Kristalls ist stark anisotrop, nämlich im Verhältnis 100 (∥ Hauptachse) : 70 (⊥ Hauptachse)*.

Diese große Anisotropie kann nicht erklärt werden aus einer Anisotropie des Lorentz-Lorenzschen Faktors, da wegen der Kleinheit von χ die magnetische Wechselwirkung der Atome dem äußeren Feld gegenüber vernachlässigt werden darf. Sie wird dagegen unmittelbar deutlich, wenn die Orientierung der Elektronenbahnen, die für die diamagnetische Suszeptibilität verantwortlich sind, im Kristall festliegt.

Dies alles spricht zugunsten der Annahme, daß ein oder mehrere Elektronen im Atom, die im flüssigen Bi noch als Leitungselektronen anwesend sind, im festen Bi in mehratomigen, kristallographisch bestimmten Bahnen umlaufen.

Damit diese Elektronenbahnen Diamagnetismus und z. B. nicht etwa Paramagnetismus liefern, muß man annehmen, daß die Bahnen zweier oder mehrerer solcher Elektronen (analog wie bei der Elektronenwolke eines Argonatoms z. B.) so miteinander gekoppelt sind, daß die Gruppe als Ganzes (bei Abwesenheit eines Magnetfeldes) kein magnetisches Moment hat. (Diese Bemerkung verdanke ich einer Diskussion mit Professor Coster.)

---

beim Schmelzen in Verbindung bringen; diese gibt es wirklich beim Bi und Ga im Verhältnis von 1 : 0,967 und 1 : 0,98, dagegen nicht, soweit mir bekannt, beim Sb.

* W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, S. 491.

Zwei Verfahren zur empfindlichsten Untersuchung photographischer Aufnahmen.

Von **O. Oldenberg** in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. November 1929.)

Zur empfindlichsten Unterscheidung schwächster photographischer Eindrücke vom Plattenkorn wird ein Reproduktionsverfahren und ein subjektives Verfahren angegeben.

Bei der Betrachtung von Spektralaufnahmen schwächster Linien und Banden tritt regelmäßig ein Zweifel auf: Wie weit kann z. B. eine mit geringster Intensität verlaufende Bandenreihe verfolgt werden? Das Auge ist geneigt, dort, wo noch Banden erwartet werden können, Unregelmäßigkeiten des Plattenkorns mit zu den Banden zu rechnen. Verlängerung der Belichtungsdauer ist unmöglich, wenn die Bandenreihe sich von einem kontinuierlichen Grund abhebt*. Ähnliche Schwierigkeiten treten allgemein bei der Durchforschung photographischer Platten auf. Im folgenden werden zwei Verfahren zur Ausschaltung des Plattenkorns dargestellt, das eine zur Reproduktion und mikrophotometrischen Ausmessung, das andere, einfachere, zur subjektiven Betrachtung der Aufnahme.

1. Verstärkung unter Ausschaltung des Plattenkorns. Eine wirksame Verstärkung geringer Schwärzungen leistet die Methode von Lord Rayleigh**. Er stellt auf Film vier bis fünf Vergrößerungen derselben Aufnahme eines Spektrums her und legt diese Filme mit Hilfe eines einfachen mechanischen Kunstgriffs genau passend übereinander. Die Reproduktionen seiner Arbeiten zeigen die Wirksamkeit des Verfahrens. Immerhin verstärkt dies Verfahren auch die Fehler der ursprünglichen Aufnahme. Dieser Nachteil wird von einer einfachen Abänderung vermieden: Von vier bis fünf verschiedenen Aufnahmen desselben Spektrums werden Vergrößerungen auf Film hergestellt. Die Filme werden zur Deckung gebracht. Hierzu ist es erwünscht, daß das Spektrum eine intensive, scharfe Spektrallinie in Emission oder Absorption enthält. Zusammen mit einem scharfen Rande des Spektrums ermöglicht diese Linie, die genaue Deckung der Filme zu beurteilen. (Bei dichtem Film ist das genau passende Auflegen der letzten Aufnahmen schwierig. Zweckmäßig ist

* Vgl. z. B. die Hg-Ar-Banden, O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **55**, 1, 1929.
** Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **114**, 625, 1927.

es, entsprechend Lord Rayleighs Verfahren einen Holzrahmen mit zwei wenig herausragenden Nadelspitzen vorzubereiten, darauf immer nur je zwei Aufnahmen aufeinanderzupassen, die Filme auf die Nadelspitzen zu drücken, und schließlich mit Hilfe dieser Marken alle Filme aufeinanderzulegen.) Die Kontaktkopie dieses Filmpakets zeigt überraschend klar die vorher kaum erkennbaren Banden. Die wahren, vom Spektrum herrührenden Schwärzungen sind kräftig verstärkt, dagegen die Fehler der einen Platte durch die anderen Platten weitgehend ausgeglichen.

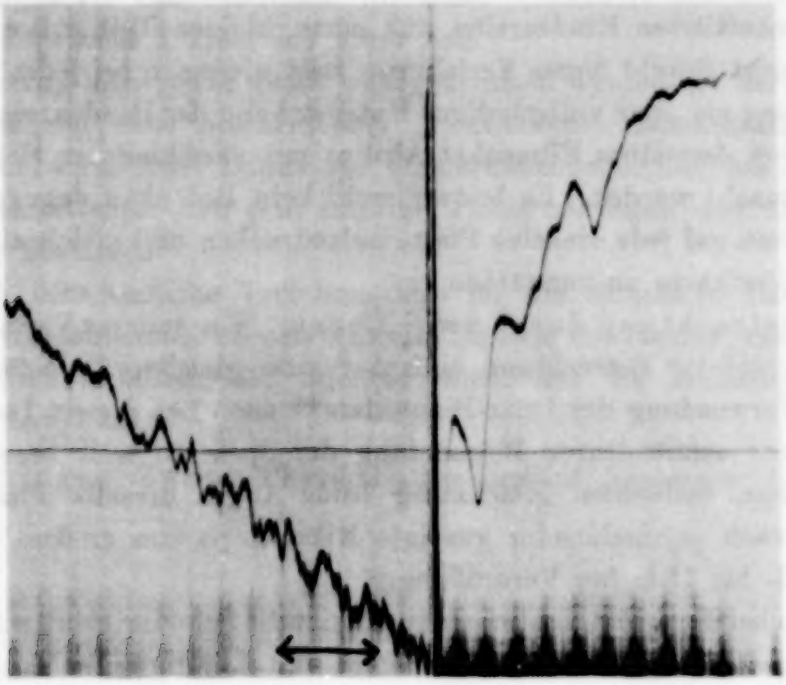


Fig. 1a. Fig. 1b.

Der Versuch, an Stelle eines solchen Verstärkungsverfahrens die geringen Schwankungen der Schwärzung auf der einzelnen Platte mit dem Mikrophotometer festzustellen, führt nicht recht zum Ziel. Denn das Mikrophotometer, das aus der Platte einen kleinen Ausschnitt herausblendet, unterscheidet die schwachen Schwankungen der einzelnen Aufnahme nicht hinreichend von den zufälligen Schwärzungszacken, auch wenn das Auge, das größeren Überblick hat, die schwachen Banden noch deutlich wahrnimmt. Dagegen führt das beschriebene Verfahren zu einer verstärkten Vergrößerung, die sich mit dem Mikrophotometer gut ausmessen läßt, da die wahren Schwankungen des Spektrums aus den Zufälligkeiten des Plattenkorns herausgehoben sind. Da es sich um eine Vergrößerung handelt, ist das Mikrophotometer mit besonders breitem

und langem Spalt zu verwenden. Dies Verfahren erweitert also zugleich den Anwendungsbereich des Mikrophotometers. Fig. 1a zeigt die Mikrophotometerkurve für eine 3fache Vergrößerung des Spektrums ohne den beschriebenen Kunstgriff, Fig. 1b die Kurve für etwa 10fache Vergrößerung nach dem beschriebenen Verfahren. (1a ist nach einem Negativ, 1b nach einem Positiv hergestellt; in 1a ist der Bereich durch einen Pfeil bezeichnet, der 1b entspricht.) Die in 1b deutlich erkennbaren Banden sind in 1a nicht aus den Schwärzungszacken heraus zu erkennen*. Allerdings muß in Kauf genommen werden, daß die Verstärkung von einer längeren, stark abschattierten Bandenreihe nur einen kleinen Teil gut wiedergibt. Das ist nicht Schuld dieses Verfahrens, tritt vielmehr bei jeder kräftigen Verstärkung ein. Zur vollständigen Untersuchung der Bandenreihe müssen deshalb von demselben Filmpaket Abzüge mit verschiedenen Belichtungszeiten gemacht werden. Es besteht wohl kein Bedenken dagegen, Intensitätsmarken auf jede einzelne Platte aufzudrucken und gleichzeitig durch dasselbe Verfahren zu verstärken.

2. Betrachtung durch zwei Lupen. Ein anderes Verfahren, das für die subjektive Betrachtung einfacher zum gleichen Ziele führt, geht von der Verwendung des Leitz-Binokulars** aus. Bei diesem Instrument, das sich zur unmittelbaren Betrachtung der Spektren weit besser eignet als die Lupe, betrachten gleichzeitig beide Augen dieselbe Platte durch zwei schwach gegeneinander geneigte Mikroskope von großem Gesichtsfeld mit 3- bis 15facher Vergrößerung.

Auch bei dieser Betrachtungsweise bleibt die Schwierigkeit, schwächste Spektralerscheinungen von Plattenfehlern und Zufälligkeiten des Plattenkorns mit Sicherheit zu unterscheiden. Hier hilft eine Erfahrung mit Stereoskopaufnahmen weiter. Diese bewährten sich auch bei der Aufnahme ebener Objekte, bei denen von plastischer Wirkung keine Rede sein konnte. Hierbei liegt der Vorzug der Stereoskopaufnahme darin, daß jedes Auge eine besondere Aufnahme des gleichen Objektes betrachtet. Unbewußt unterscheidet dabei der Betrachter die wahren Erscheinungen, die beiden Aufnahmen gemeinsam sind, von den Plattenfehlern, die nur auf der einen oder nur auf der anderen Aufnahme auftreten.

Die Übertragung auf die Untersuchung von Spektren liegt nahe: Zwei unabhängig voneinander hergestellte Aufnahmen des gleichen Spektrums werden gleichzeitig mit beiden Augen durch zwei Lupen betrachtet.

---

* Es sind die Maxima 2547,8, 2549,0, 2550,1 der Hg-Ar-Banden, die auf der Reproduktion (ZS. f. Phys. 55, 4, 1929, Fig. 1) wohl kaum erkennbar sind.

** Ernst Leitz, Optische Werke, Wetzlar.

Die Anordnung ist leicht zu improvisieren: In ein dickes Brett werden in Augenabstand geeignete Löcher gebohrt (Fig. 2). Von oben werden zwei gleiche Lupen von etwa 10facher Vergrößerung hineingesteckt. Von unten werden die beiden Aufnahmen des Spektrums mit Wachs vorgeklebt. Diese sind ohne Schwierigkeit so zurechtzurücken, daß der Betrachter ein einziges Bild sieht. Der Eindruck ist der gewünschte: Der Beobachter unterscheidet mit Sicherheit schwache Spektralerscheinungen von Plattenfehlern. Zur Ausmessung schwacher Linien, die unter dem Meßmikroskop nicht mehr recht wahrgenommen werden, ist der sicherste Weg, nach der eben beschriebenen orientierenden Betrachtung zweier Aufnahmen durch zwei Lupen ein Okularmikrometer mit etwa 0,1 mm-Teilung unmittelbar auf eine einzelne Platte zu legen und unter dem Binokular abzulesen.

Fig. 2.

Auch dies einfache Verfahren, das für die subjektive Betrachtung von Spektralaufnahmen ebenso wirksam ist wie das vorher beschriebene Reproduktionsverfahren, ist offenbar nicht auf die Betrachtung von Spektren beschränkt.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, September 1929.

Über die Durchlässigkeit von Keilen aus kathodenzerstäubtem Platin.

Von **H. Kienle** und **H. Siedentopf** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen 25. Oktober 1929.)

Die Durchlässigkeit kathodenzerstäubter Platinschichten ist in Abhängigkeit von Schichtdicke und Wellenlänge untersucht. Sehr dünne und sehr dichte Schichten sind merklich neutral, während bei mittleren Durchlässigkeiten eine ziemlich große Wellenlängenabhängigkeit vorhanden ist.

Bei unseren spektralphotometrischen Untersuchungen waren wir u. a. genötigt, Absorptionskeile aus kathodenzerstäubtem Platin zu prüfen, die von Herrn Dr. Kessler (Zeiss-Jena) unseren besonderen Wünschen entsprechend angefertigt worden waren. Da solche Keile ein außerordentlich bequemes Abschwächungsmittel darstellen und bisher nur wenige eingehende Untersuchungen über ihre Neutralität vorliegen, seien hier kurz unsere Resultate mitgeteilt*.

Der eine Keil ist ein Stufenkeil; auf einem Quarzplättchen von 1 mm Dicke ist Platin in 10 Stufen von verschiedener Dicke aufgestäubt, so daß die Durchlässigkeiten im Mittel in Intervallen von 0,4 Größenklassen fortschreiten. Die Prüfung erfolgte in monochromatischem Licht nach verschiedenen Methoden (visuell, Photozellen, Thermosäule) und ergibt den in Fig. 1 dargestellten Verlauf der Stufenwerte in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Das Auffällige an diesen Beobachtungsergebnissen ist, daß die mittleren Keilstufen — entsprechend Durchlässigkeiten zwischen etwa 5 % und 35 % — merklich weniger „neutral" sind als die helleren mit $D > 40\,\%$ und die dunkleren mit $D < 5\,\%$. Trägt man die Durchlässigkeiten als Funktion der Durchlässigkeiten für $\lambda = 0{,}365$ auf, so erhält man mit wachsenden Wellenlängen zunehmend gekrümmte Kurven (Fig. 2): ein für eine bestimmte Wellenlänge „linearer" Keil weicht für andere Wellenlängen von der Linearität ab; er wird für längere Wellen und große Durchlässigkeiten bzw. kürzere Wellen und kleine Durchlässigkeiten steiler, für längere Wellen und kleine Durchlässigkeiten bzw. kürzere Wellen und große Durchlässigkeiten flacher.

---

* Ausführliche Mitteilung später im Rahmen der „Spektralphotometrischen Untersuchungen" (Veröff. d. Univ.-Sternw. Göttingen).

Diese Eigentümlichkeiten dünner Platinschichten zeigt besonders eindrucksvoll die Fig. 3. Sie stellt die mit dem Registrierphotometer direkt aufgenommenen Absorptionskurven eines anderen, kontinuierlichen Keiles dar für zwei verschiedene Wellenlängen. Die Wellenlängen des

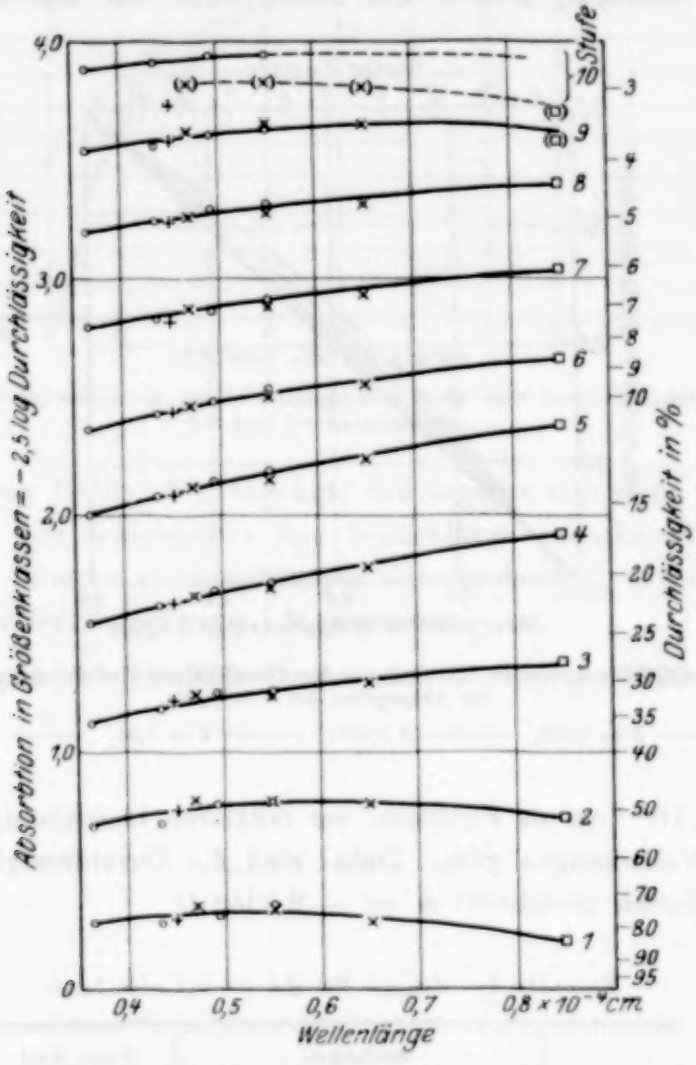


Fig. 1. Stufenwerte des Platinstufenkeils in Abhängigkeit von der Wellenlänge.
○ Monochromator und Photozelle,
+ Registrierphotometer,
× König-Martens-Spektralphotometer,
□ Thermosäule.

wirksamen Lichtes wurden durch Einschalten der Schottschen Filter RG 1 (2 mm) bzw. BG 3 (3 mm) zu etwa 0,65 bzw. 0,40 festgelegt. Die Kurven zeigen genau den gleichen Verlauf wie die in Fig. 2 (abgesehen davon, daß Fig. 2 in logarithmischem Maßstab gezeichnet ist, während bei der Registrierkurve die Ordinaten sehr genau proportional den

Intensitäten sind): Gleichheit der Durchlässigkeit bei etwa $D = 70\,\%$ und $D = 3\,\%$, Maximum der Abweichung von der „Neutralität" bei etwa $D = 15\,\%$.

Zahlenmäßig lassen sich die Eigenschaften der beiden Keile durch Tabelle 1 festlegen, welche die Änderungen der Durchlässigkeit für

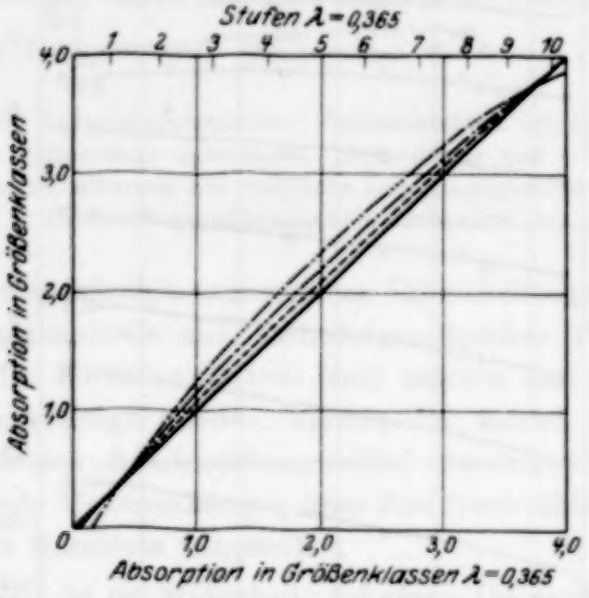


Fig. 2. Absorptionskurven des Stufenkeils für verschiedene Wellenlängen als Funktion der Absorption bei $\lambda = 0{,}365$.

——— $\lambda = 0{,}365$, ——— λ 0,450, ——— $\lambda = 0{,}55$, ——— λ 0,85.

$d\lambda = 0{,}1 \cdot 10^{-4}$ cm als Funktion der mittleren Durchlässigkeit für verschiedene Wellenlängen gibt. Dabei sind die Durchlässigkeiten wieder in Größenklassen gerechnet: $m = -2{,}5 \log D$.

Tabelle 1. $dm/d\lambda$ für $d\lambda = 0{,}1 \cdot 10^{-4}$ cm.

m	Stufenkeil		Kont. Keil
	$\lambda = 0{,}46$	0,55	0,52
0,25	+ 0,032	— 0,030	— 0,012
0,50	0,045	— 0,015	+ 0,016
1,0	0,070	+ 0,013	0,048
1,5	0,088	0,047	0,080
2,0	0,100	0,070	0,088
2,5	0,092	0,056	0,088
3,0	0,068	0,036	0,076
3,5	0,050	0,020	+ 0,048
4,0	0,035	0,000	— 0,012

Man erkennt aus diesen Untersuchungen, daß Platinkeile der vorliegenden Art als gute Neutralkeile in weiten Wellenlängenbereichen angesehen werden dürfen, solange man sich mit einer photometrischen

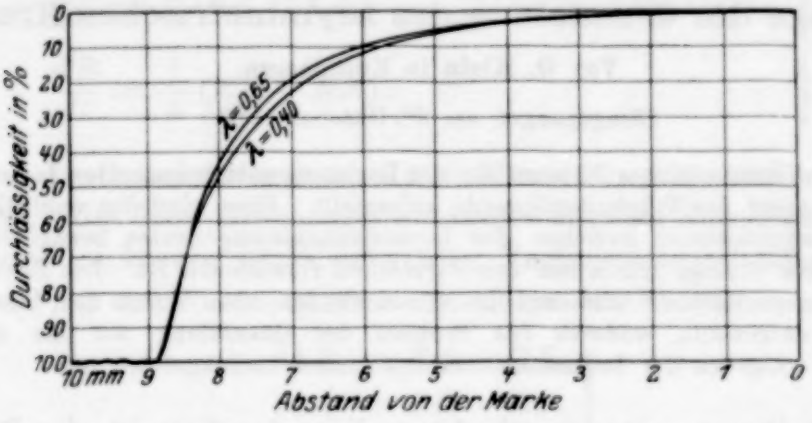


Fig. 3. Absorptionskurven des kontinuierlichen Keils nach direkter Registrierung mit dem Zeissphotometer.

Genauigkeit von 10 bis 15 % begnügt; daß dagegen eine recht verwickelte Abhängigkeit von Schichtdicke und Wellenlänge berücksichtigt werden muß bei allen feineren photometrischen Untersuchungen, welche Genauigkeiten von der Größenordnung 1 % anstreben.

Göttingen, Universitäts-Sternwarte, 22. Oktober 1929.

Zur Frage der Quantelung des asymmetrischen Kreisels.

Von **O. Klein** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 28. Oktober 1929.)

Es werden Vertauschungsrelationen für die Impulsmomentkomponenten in bezug auf die Hauptachsen des Trägheitsellipsoids aufgestellt. Diese sind den wohlbekannten Vertauschungsrelationen zwischen den Impulsmomentkomponenten bezüglich raumfester Achsen analog, indem nur das Vorzeichen verschieden ist. Die Energie des asymmetrischen Kreisels wird nun in diesen Größen eben durch den klassischen Ausdruck dargestellt, wodurch das Problem der Quantelung auf die einfache Algebra der Impulsmomentkomponenten zurückgeführt ist.

Einleitung. Der Zweck der vorliegenden Note ist, das Problem der Quantelung des asymmetrischen Kreisels auf die einfache Algebra der Impulsmomentkomponenten zurückzuführen, die von Dirac* sowie von Born, Heisenberg und Jordan** entwickelt worden ist. Obgleich das fragliche Problem schon vollständig von Kramers und Ittmann*** durch Betrachtung der Laméschen Differentialgleichung und von Wang**** unter Benutzung der Lösung des Problems der Quantelung des symmetrischen Kreisels mittels hypergeometrischer Funktionen behandelt wurde, so dürften die folgenden Überlegungen in methodischer Hinsicht vielleicht nicht ohne Interesse sein.

§ 1. Wir betrachten einen starren Körper, dessen Hauptträgheitsmomente in bezug auf seinen Schwerpunkt A, B und C sein mögen. Die entsprechenden Impulsmomentkomponenten nach den Achsen eines Cartesischen Rechtskoordinatensystems, dessen Achsen den Hauptachsen des Trägheitsellipsoids parallel sind, wollen wir mit P, Q und R bezeichnen. Die Rotationsenergie E des Körpers ist dann nach der klassischen Mechanik durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$E = \frac{1}{2}\left(\frac{P^2}{A} + \frac{Q^2}{B} + \frac{R^2}{C}\right). \tag{1}$$

Zur Quantenmechanik übergehend, wollen wir, unter Beibehaltung des Ausdrucks (1) für die Hamiltonsche Funktion, die Größen P, Q, R als

---

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **111**, 281, 1926.
** M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926.
*** H. A. Kramers und G. P. Ittmann, ebenda **53**, 553, 1929.
**** S. C. Wang, Phys. Rev. **34**, 243, 1929.

Matrizen auffassen. Die quantenmechanischen Bewegungsgleichungen für unser System werden dann lauten:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dP}{dt} &= \frac{i}{h}(EP - PE), \qquad \frac{dQ}{dt} = \frac{i}{h}(EQ - QE), \\ \frac{dR}{dt} &= \frac{i}{h}(ER - RE), \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

wo $i = \sqrt{-1}$ und h die durch 2π dividierte Plancksche Konstante bezeichnet. Um diese Gleichungen zusammen mit dem Energieausdruck (1) verwerten zu können, ist es notwendig, Vertauschungsrelationen für die Größen P, Q und R anzunehmen. Die folgenden Relationen

$$\left.\begin{aligned} ihP &= RQ - QR, \\ ihQ &= PR - RP, \\ ihR &= QP - PQ \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

erfüllen die Korrespondenzforderung, daß sie zusammen mit den Gleichungen (2) zu Bewegungsgleichungen führen, die, soweit wir von dem Wirkungsquantum absehen können, mit den wohlbekannten Eulerschen Gleichungen für den asymmetrischen Kreisel übereinstimmen. In der Tat ergibt eine einfache Rechnung

$$\left.\begin{aligned} \frac{dP}{dt} &= \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{B}\right)\left(\frac{QR + RQ}{2}\right), \qquad \frac{dQ}{dt} = \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{C}\right)\left(\frac{RP + PR}{2}\right), \\ \frac{dR}{dt} &= \left(\frac{1}{B} - \frac{1}{A}\right)\left(\frac{PQ + QP}{2}\right) \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

in möglichst naher Übereinstimmung mit den klassischen mechanischen Bewegungsgleichungen.

Es ist bemerkenswert, daß die Beziehungen (3) sich von den wohlbekannten Vertauschungsrelationen für die Impulsmomentkomponenten eines quantenmechanischen Systems nach raumfesten Achsen nur durch das Vorzeichen von i unterscheiden. Mit solchen Impulsmomentkomponenten und der Hamiltonschen Funktion (1) hätten wir für $\frac{dP}{dt}, \frac{dQ}{dt}, \frac{dR}{dt}$ Werte gefunden, die gleichfalls nur durch das Vorzeichen von den in (4) gegebenen Werten verschieden wären.

Während wir den Nachweis der Äquivalenz unserer Ansätze mit den Annahmen, die der früheren Behandlung der Quantelung des Kreisels zugrunde liegen, in dem nächsten Abschnitt geben wollen, seien hier kurz die Folgerungen auseinandergesetzt, die sich für die Energiewerte der

stationären Zustände ergeben. Die Größe $P^2 + Q^2 + R^2$, das Quadrat des gesamten Impulsmoments, ist auf Grund von (3) mit sämtlichen Komponenten P, Q, R vertauschbar und folglich auch mit der Energiefunktion (1). Wir können sie deshalb bei den folgenden Betrachtungen als reine Zahl behandeln und sie durch einen ihrer Eigenwerte ersetzen. Die Bestimmung dieser Eigenwerte ist, wie man sieht, mit der einfachen Aufgabe äquivalent, die Energiewerte beim symmetrischen Kreisel ($A = B = C$) zu finden. Bekanntlich bekommt man die Eigenwerte $j\,(j+1)\,h^2$, wo j eine ganze, nicht negative Zahl bezeichnet, für das Quadrat des gesamten Impulsmoments, was ja auch mit einem allgemeinen Ergebnis der Quantenmechanik übereinstimmt.

Wir wollen nun ferner das zur Darstellung der Größen P, Q, R zu benutzende Matrixsystem dadurch kennzeichnen, daß eine derselben, etwa R, als Diagonalmatrix gewählt wird. Die Eigenwerte dieser Größe, die als zu einem der Eulerschen Winkel kanonisch konjugiert betrachtet werden kann*, sind durch mh gegeben, wo m eine ganze Zahl bezeichnet, die bei gegebenen j die Werte $0, \pm 1, \pm 2, \cdots \pm j$ annehmen kann. Die Matrixglieder einer Größe wie P, bei gegebenen j, wollen wir mit $P^j_{m'm''}$ bezeichnen, wo m' und m'' den eben erwähnten Bereich zu durchlaufen haben. Wenn wir noch annehmen, daß P, Q, R durch hermitische Matrizen darzustellen sind, so liefern die Relationen (3), wie Dirac gezeigt hat, sehr leicht die vollständige Matrixdarstellung von P und Q bis auf unbestimmte Phasenfaktoren, die für die Energieberechnung ohne Bedeutung sind, da sie durch eine kanonische Transformation weggeschafft werden können. Indem wir diese Phasenfaktoren fortlassen**, folgt in wohlbekannter Weise

$$P^j_{m,\,m+1} = i\,Q^j_{m,\,m+1} = \frac{h}{2}\sqrt{(j-m)\,(j+m+1)}, \tag{5}$$

während alle Glieder $P^j_{m'm''}$, $Q^j_{m'm''}$, wo $|m' - m''|$ von Eins verschieden ist, verschwinden. Es ergibt sich nun leicht

$$\left.\begin{aligned} (P^2)^j_{m\,m} &= (Q^2)^j_{m\,m} = \frac{h^2}{2}\,[j\,(j+1) - m^2], \\ (P^2)^j_{m,\,m+2} &= -\,(Q^2)^j_{m,\,m+2} = \frac{h^2}{4}\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j+m+1)(j+m+2)}, \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

* Vgl. S. 733, Formel (9).

** Dies würde nach der Wellenmechanik einfach bedeuten, daß wir unsere Eigenfunktionen reell wählen.

während alle Glieder $(P^2)^j_{m'm''}$, $(Q^2)^j_{m'm''}$, wo $|m' - m''|$ weder Null noch Zwei ist, offenbar verschwinden. In der Energiematrix kommen folglich auch nur Glieder dieser Art vor, und wir erhalten

$$\left.\begin{aligned} E^j_{m,m} &= \frac{h^2}{4}\left(\frac{1}{A}+\frac{1}{B}\right)[j(j+1)-m^2]+\frac{m^2h^2}{2C}, \\ E^j_{m,m+2} &= \frac{h^2}{8}\left(\frac{1}{A}-\frac{1}{B}\right)\sqrt{(j-m)(j-m-1)(j+m+1)(j+m+2)}. \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Die Ausdrücke (7) stimmen vollständig überein mit der Matrixdarstellung für die Hamiltonsche Funktion des asymmetrischen Kreisels, die Wang* unter Heranziehung der Lösung des Problems des symmetrischen Kreisels mit Hilfe von hypergeometrischen Funktionen gegeben hat. Wie er dargelegt hat, führen dieselben durch eine einfache Hauptachsentransformation zu der Lösung des Problems, wobei die zu einem gegebenen Werte von j gehörigen Energiewerte sich als Wurzeln einer gewissen algebraischen Gleichung $(2j+1)$-sten Grades ergeben. Daß die benutzte Matrixdarstellung dem Problem der Quantelung des symmetrischen Kreisels angemessen ist, leuchtet auch unmittelbar ein, da $P^2 + Q^2$ offenbar hier eine Diagonalmatrix sein wird; für $A = B$ ist also die durch (1) gegebene Energiefunktion eine Diagonalmatrix.

§ 2. Indem wir zu einem Vergleich der in dem vorigen Paragraphen gemachten Annahmen mit der früheren Behandlung des Kreiselproblems übergehen, führen wir in üblicher Weise Eulersche Winkel ϑ, φ und ψ ein, wobei ϑ den Winkel zwischen der raumfesten z-Achse und der R-Achse, φ den Winkel zwischen der Knotenlinie und der P-Achse und ψ den Winkel zwischen der raumfesten x-Achse und der Knotenlinie bezeichnen. Sind p_ϑ, p_φ und p_ψ die zugehörigen Impulse, so läßt sich bekanntlich das Problem nach dem allgemeinen Schrödingerschen Variationsverfahren auf eine Wellengleichung zurückführen, die der folgenden Hamiltonschen Funktion entspricht:

$$H = \frac{1}{2\sin\vartheta}\left\{\frac{1}{A}\overline{P}\sin\vartheta P + \frac{1}{B}\overline{Q}\sin\vartheta Q\right\} + \frac{R^2}{2C}, \quad (8)$$

wo wir gesetzt haben

$$\left.\begin{aligned} P &= \frac{\sin\varphi}{\sin\vartheta}(\cos\vartheta p_\varphi - p_\psi) - \cos\varphi p_\vartheta, \\ Q &= \frac{\cos\varphi}{\sin\vartheta}(\cos\vartheta p_\varphi - p_\psi) + \sin\varphi p_\vartheta, \\ R &= p_\varphi \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

* S. C. Wang, l. c.

sowie

$$\left.\begin{aligned}\overline{P} &= (p_\varphi \cos\vartheta - p_\psi)\frac{\sin\varphi}{\sin\vartheta} - p_\vartheta \cos\varphi,\\ \overline{Q} &= (p_\varphi \cos\vartheta - p_\psi)\frac{\cos\varphi}{\sin\vartheta} + p_\vartheta \sin\varphi.\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Es folgt nun erstens, unter Benutzung der üblichen Vertauschungsrelationen zwischen kanonisch konjugierten Größen, durch eine leichte Rechnung, daß die Ausdrücke (9) die Relationen (3) befriedigen. Wir dürfen deshalb die Ausdrücke (9), die in der klassischen Mechanik eben die Impulsmomentkomponenten nach den Achsen des Trägheitsellipsoids angeben, mit den im vorigen Paragraphen benutzten Größen P, Q und R identifizieren. Zweitens ergibt sich einfach

$$\overline{P}\sin\vartheta = \sin\vartheta\, P, \qquad \overline{Q}\sin\vartheta = \sin\vartheta\, Q, \tag{11}$$

so daß wir in Übereinstimmung mit (1) schreiben können

$$H = \frac{1}{2}\left(\frac{P^2}{A} + \frac{Q^2}{B} + \frac{R^2}{C}\right). \tag{12}$$

Ferner folgt aus (9)

$$P^2 + Q^2 + R^2 = \frac{1}{\sin\vartheta}\, p_\vartheta \sin\vartheta\, p_\vartheta + p_\varphi^2 + \frac{1}{\sin^2\vartheta}(p_\psi - \cos\vartheta\, p_\varphi)^2, \tag{13}$$

welches einen bekannten Ausdruck für das Quadrat des Gesamtimpulsmoments darstellt*, von dem man unschwer nachweist, daß er die Eigenwerte $j\,(j+1)\,h^2$ hat. Hiermit haben wir den in Frage stehenden Äquivalenzbeweis zu Ende geführt**.

Kopenhagen, Universitetets Institut for teoretisk Fysik, Okt. 1929.

---

* H. A. Kramers und G. P. Ittmann, S. 557.

** Vgl. für die Frage der Intensitäten des Rotationsspektrums eine bald erscheinende Arbeit von H. Casimir, in der er eine sehr durchsichtige Behandlung dieser Frage gegeben hat.

(Mitteilung aus dem Einsteinturm, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.)

Über Hyperfeinstrukturen und Kernmomente.

Von **H. Schüler** und **H. Brück** in Potsdam.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1929.)

In Erweiterung der Überlegungen zweier früherer Arbeiten werden die Hyperfeinstrukturen von Cd und Tl einer erneuten Diskussion unterzogen. Bei Tl wird auf die Anzeichen einer Isotopie hingewiesen. Schließlich werden einige Gesichtspunkte erörtert, die sich aus einer Zusammenstellung der bisher bekannten Kernmomente ergeben.

1. In den Arbeiten über Hyperfeinstrukturen in Dublett- und Triplettspektren und ihre Bedeutung für die Bestimmung von Kernmomenten* haben die Verfasser die Aufspaltungsbilder der S- und P-Niveaus für verschiedene Kernmomente angegeben. Hierbei war der Vektor f, das Gesamtmoment des Atoms (Kern + Elektronen) in folgender Weise dargestellt:

$$f = i + m, \quad m = j, j-1, \cdots -j.$$

(i Quantenzahl des Kernmomentes, j innere Quantenzahl). Die für die Termaufspaltung charakteristische Größe von f wurde demnach durch „Richtungsquantelung" von j nach der als Vorzugsrichtung angenommenen Richtung von i gewonnen. In einer Anmerkung (II, S. 292) wurde weiter die Möglichkeit erwogen, für diese Vorzugsrichtung auch die Richtung von j anzunehmen, so daß

$$f = j + n, \quad n = i, i-1, \cdots -i,$$

wird. Die Frage, in welcher Weise ganz allgemein die Zusammensetzung der Vektoren i und j zu erfolgen habe, wurde offengelassen und weiteren Untersuchungen anheimgestellt.

Die Berücksichtigung der Intensitäten in der Hyperfeinstruktur der Cd-Linie 5086 ($2\,^3P_2 - 2\,^3S_1$) macht es nun wahrscheinlich, daß bei der Zusammensetzung von i und j zwei Fälle, nämlich $i > j$ und $i < j$, zu unterscheiden sind, und zwar ist für

$$i \geqq j, \quad f = i + m, \text{ wo } m = j, j-1, \cdots -j,$$

und für

$$i \leqq j, \quad f = j + n, \text{ wo } n = i, i-1, \cdots -i.$$

* H. Schüler und H. Brück, ZS f. Phys. **55**, 575, 1929; **56**, 291, 1929. Im folgenden als I und II bezeichnet.

Das würde bedeuten, daß sich auch die Vektoren i und j nach den gewöhnlichen Regeln der Zusammensetzung von Quantenvektoren addieren, in Analogie zu dem Verhalten von l und s bei der Multiplettaufspaltung.

Die Anwendung dieser Regel auf die Darstellung der Termaufspaltungen des in II behandelten Cd-Tripletts 4678, 4800, 5086 ergibt für 4678 und 4800 das gleiche Strukturbild, wie es in II wiedergegeben ist. Dagegen spaltet (für $i = {}^1/_2$) der $^3P_2$-Term statt in drei nur in zwei Terme mit den Quantenzahlen ${}^5/_2$ und ${}^3/_2$ auf, und das Strukturbild der Linie 5086 schrumpft auf drei Komponenten zusammen (Fig. 1)*. Der experimentelle Befund steht in Einklang mit dieser Deutung, wenn man noch folgendes bedenkt. Nach der Auffassung der Verfasser muß nämlich die Gesamtintensität der Komponenten des aufgespaltenen Bildes zu der Intensität der unaufgespaltenen Linien in konstantem Verhältnis stehen.

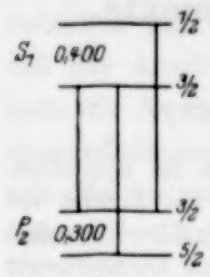


Fig. 1.

Bei 5086 ist die unaufgespaltene Linie stärker, als man nach dem Verhalten von 4800 und 4678 erwarten sollte. Diese Tatsache läßt sich nur durch das Zusammenfallen einer Komponente des aufgespaltenen Bildes mit der nicht aufgespaltenen Linie erklären. Damit erhält das Strukturbild der Linie 5086 die gleiche Deutung, wie sie Goudsmit** in einer interessanten Notiz in den Naturwissenschaften aus anderen Überlegungen heraus gegeben hat.

Wendet man nun dieselben Regeln für die Vektorzusammensetzung von i und j, wie sie eben für das Triplettspektrum diskutiert worden sind, auch auf die S- und P-Terme der Dublettspektren an, so bleibt in I, Fig. 2 bis auf zwei Fälle alles unverändert***; für $i = {}^1/_2$ spalten dagegen $P_{3/2}$ und $D_{3/2}$ statt in drei in zwei Komponenten auf, und die Strukturbilder von $P_{3/2} - S_{1/2}$ und $P_{1/2} - D_{3/2}$ bestehen aus je drei statt aus vier Komponenten (s. Fig. 2). Diese Änderung ist für die Deutung der Hyperfeinstrukturen beim Tl von Wichtigkeit.

5352 ($^2P_{3/2} - {}^2S_{1/2}$) und 2768 ($^2P_{1/2} - {}^2D_{3/2}$) sollen danach aus je drei Linien bestehen, während der experimentelle Befund jeweils mindestens vier ergibt. Die naheliegende Vermutung, daß der in I für das Kernmoment

* In Fig. 1 sind die Terme mit den Quantenzahlen f versehen, wie sie sich aus den Intensitätsverhältnissen ergeben.

** Naturw. **17**, 805, 1929.

*** Das für $i = {}^1/_2$ (siehe I, S. 579,) berechnete Intensitätsverhältnis des $S_{1/2} - P_{1/2}$- und $S_{1/2} - P_{3/2}$-Dubletts ergibt jedoch statt 1 : 2,25 jetzt 1 : 2, d. h. das Auftreten eines Kernmomentes ändert an den Intensitätsverhältnissen der Multiplettstruktur nichts.

von Tl angegebene Wert $^1/_2$ seine Gültigkeit verliert, trifft jedoch nicht zu, denn 1. schließt die Struktur der Linie 3776 ($^2P_{1/2} - {}^2S_{1/2}$) eine andere Deutung aus (s. I), 2. spricht der Zeemaneffekt dafür (s. II, S. 296), und 3. fanden neuerdings McLennan, McLay und Crawford* beim Tl II-Spektrum denselben Wert $^1/_2$.

Die Möglichkeit einer plausiblen Erklärung der obigen Diskrepanz ist wohl in einer eventuellen Isotopie des Tl zu suchen**, für die schon die starke Abweichung des Atomgewichtes (204,4) von der Ganzzahligkeit spricht. Eine solche Isotopie hat nun gerade für den Fall, daß die Isotope verschiedene Kernmomente besitzen, eine Überlagerung von Strukturbildern zur Folge (deren jedes einem bestimmten Kernmoment entspricht in Analogie zum Cd, s. II). Dies erklärt sowohl das oben erwähnte Auftreten je einer überzähligen Komponente bei den Linien 5352 und 2768 als auch einen schwachen, sehr nahen Begleiter bei der stärksten Komponente der Linie 3776, den Herr Jackson nach einer freundlichen mündlichen Mitteilung beobachtet hat***. Die Lage dieses letzten schwachen Begleiters macht übrigens die Einordnung der Linie 3776 in ein für ein anderes Kernmoment geltendes Termschema nicht möglich. Die Tatsache, daß bei den drei beobachteten Linien jeweils eine einzige Komponente überzählig erscheint, soll nun nicht ohne weiteres zu der Vermutung Anlaß geben, daß es sich hier beim Tl wie im Falle des Cd um Isotope mit dem Kernmoment 0 handelt. Vielmehr lassen die in den Strukturbildern auftretenden $\Delta\nu$ noch die Möglichkeit eines anderen Momentes offen. Die Entscheidung hierüber erfordert neue exaktere Messungen, so daß von einer endgültigen Einordnung noch Abstand genommen werden muß.

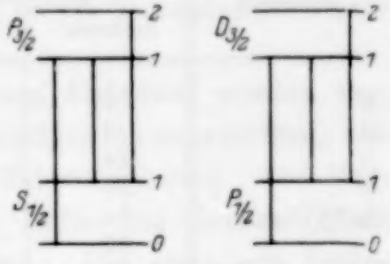


Fig. 2.

* J. C. McLennan, A. B. McLay und M. F. Crawford, Proc. Roy. Soc. **125**, 578, 1929.

** In Tabelle 2, II, S. 296, sind nach einer Atomgewichtstabelle eines Lehrbuches aus dem Jahre 1922 die Atomgewichte von Tl und Bi zu 204 und 208 angegeben. Die Herren Heitler und Herzberg waren so liebenswürdig, uns darauf aufmerksam zu machen, daß die neuesten Werte 204,4 bzw. 209,0 sind. Wir sind ihnen für diesen Hinweis sehr verbunden, zumal sich daraus für unsere Beobachtungen einige wichtige Schlüsse ergeben.

*** Herr Jackson hat mit Hilfe eines Reflexionsstufengitters aus Quarz (nach Michelson) in der Gegend von 3776 ein Auflösungsvermögen von nahezu 1 Million erreicht, was den Verfassern bei der Benutzung eines Fabry-Perot-Etalons wegen der Versilberung nicht möglich war.

So viel steht aber bereits fest, daß die Aufspaltung des $2\,^2S_{1/2}$-Termes $\Delta\nu = 0{,}400$ beträgt, eine Differenz, die den Linien 5352, 3776 und 6550 gemeinsam ist.

2. Für die nachfolgenden Erörterungen seien noch einmal in Tabelle 1 die mit einiger Sicherheit bestimmten Kernmomente zusammengestellt.

Tabelle 1.

Elemente	Zahl der im Kern eingebauten Protonen	Zahl der im Kern eingebauten Elektronen	Kernmoment	Bemerkungen*
H	1	0	$^1/_2$	Aus Bandenspektren
He	4	2	0	" "
N	14	7	1	" "
O	16	8	0	" "
Zn**	64	34	0 (?)	Aus Fehlen der Feinstruktur sowie aus dem Verhalten im Zeemaneffekt
	66	36		
	68	38		
	70	40		
Cd	110	62	0	
	111	63	$^1/_2$	
	112	64	0	Aus den Hyperfeinstrukturen
	113	65	$^1/_2$	
	114	66	0	
	116	68	0	
Pr***	141	82	$^5/_2$	Aus den Hyperfeinstrukturen
Tl	205 (?)	124 (?)	$^1/_2$	Aus den Hyperfeinstrukturen sowie aus dem Zeemaneffekt
Bi	209	126	$^9/_2$	Aus Hyperfeinstrukturen und dem Zeemaneffekt

Aus der Tabelle sieht man, wenn man im besonderen den Fall von Cd betrachtet, daß der Einbau eines Protons zusammen mit dem eines Elektrons in den Kern dessen Moment um die Größe $^1/_2$ ändert. Diese Tatsache läßt sich auch durch die Gleichung ausdrücken:

$$\text{Moment des Protons} + \text{Moment des Elektrons} = {}^1/_2.$$

* Weitere Literatur siehe I und II.

** Neuerdings haben McLennan und Allin (Phil. Mag. 8, 517, 1929) Feinstrukturen im Zn II-Spektrum, und zwar vier Linien desselben untersucht. Alle diese sind einfach, mit Ausnahme der Linie 4924 ($D^5{}_{/2} - F^5{}_{/2,\ 7/2}$). Diese zeigt zwei Komponenten, die in bezug auf Lage und Intensität aber nicht als Hyperfeinstruktur, sondern nur als Aufspaltung des F-Termes anzusprechen sind. Die neuerdings von Aston (Nature **122**, 345, 1928) beobachteten Isotope 65, 67, 69 sind entweder zu schwach, um bei den gewöhnlichen Belichtungszeiten in Erscheinung zu treten, oder es sind ihre Aufspaltungen im Gegensatz zu Cd so klein, daß sie sich der Beobachtung entziehen.

*** Gibbs und White, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 642, 1929.

Wollen wir aus dieser das Einzelmoment des Protons sowie das des Elektrons bestimmen, so ergeben sich hierfür vier verschiedene Möglichkeiten:

	Moment des Protons	Moment des Elektrons
a)	0	$^1/_2$
b)	1	$^1/_2$
c)	$^1/_2$	0
d)	$^1/_2$	1

Der Fall a fällt von vornherein weg, da er die Tatsachen in keiner Weise erklärt.

Der Fall b, der in II von den Verfassern diskutiert worden war, stößt bei N, Bi (nach Berücksichtigung des richtigen Atomgewichtes) und dem neuerdings untersuchten Praseodym auf Schwierigkeiten. Die Möglichkeiten c und d dagegen geben über die Halb- und Ganzzahligkeit der bisher bekannten Kernmomente Aufschluß. Die erste von beiden entspricht jedenfalls, was das verschwindende Moment des Elektrons betrifft, den Annahmen von Heitler und Herzberg*. Diese sind entstanden unter Benutzung von Beobachtungen, die Rasetti** bei der Untersuchung des Ramaneffektes an Stickstoff gemacht hat.

Vor allem sei aber auf die letzte Möglichkeit (d) hingewiesen. Sie wird im besonderen in ihrer allgemeineren Form — Moment des Protons $= {}^1/_2 + a$, Moment des Elektrons $= b$, wo a und b die Reihe der ganzen Zahlen von 0 an durchlaufen — den Befunden am Cd ebenso wie denen an den anderen bisher bekannten Elementen am besten gerecht.

So ist die bei der Linie 5485 des Li II beobachtete Hyperfeinstruktur im Verhältnis zur Multiplettstruktur ungewöhnlich groß. Das Verhältnis des $\Delta\nu$ der gesamten Grobaufspaltung zu dem kleinsten $\Delta\nu$ der Hyperfeinstruktur beträgt den Wert 25, eine Größe, die sich durch die Wirkung des magnetischen Momentes eines Protons im Kern nicht verstehen läßt. Wenn sich hierdurch auch nicht die absoluten Werte der Kernmomente erklären lassen, so scheint es doch bemerkenswert, daß die Gleichung wenigstens über deren Halb- und Ganzzahligkeit Aufschluß gibt.

---

* W. Heitler und G. Herzberg, Naturw. **17**, 673, 1929.

** F. Rasetti, Proc. Nat. Ac. **15**, 515, 1929. Ohne irgendwie an den Resultaten von Rasetti Kritik üben zu wollen, möchten die Verfasser auf eine Arbeit von Shenstone (Phys. Rev. **34**, 726, 1929) hinweisen, der auf die bei engem Spalt auftretenden Beugungsbilder aufmerksam macht, deren Erscheinung zu falschen Schlüssen führen kann. Rasetti hat nach seinen eigenen Angaben einen „sehr engen Spalt" benutzt.

Tabelle 2.

Elemente	Atomgewicht	Aufspaltung des Grund-S-Termes (in $\Delta\nu$)	Multiplett P-Aufspaltung ($P_{1/2} - P_{3/2}$) (in $\Delta\nu$)
Li*	6,9	nicht beobachtet	0,3
Na	23,0	0,061	17
K	39,1	nicht beobachtet	58
Rb**	85,5	0,114	238
Cs*** . . .	132,8	0,315	554

Was nun die Größe der durch das Kernmoment hervorgerufenen Termaufspaltung betrifft, so findet Jackson**** für das Verhältnis derselben zur Multiplettaufspaltung $\frac{\Delta\nu_{\text{Elektron}}}{\Delta\nu_{\text{Kern}}} = {}^1/_2 \frac{\text{Masse}_{\text{Kern}}}{\text{Masse}_{\text{Elektron}}}$. Während diese Gleichung im Falle von Cs einen Wert von der richtigen Größenordnung ergibt, stellen sich bei Cd und Li die Verhältnisse ganz anders dar. Beim Cd ist der theoretische Wert des erwähnten Verhältnisses 101 000, während das Experiment für die kleinste P-Aufspaltung (P_1) mit $\Delta\nu = 0{,}200$ die Zahl 8570 ergibt.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Li II.

Zum Schluß sei noch auf eine Besonderheit aufmerksam gemacht, die die S-Aufspaltungen der Alkalibogenspektren betrifft. Diese sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Aus der Tabelle ersieht man, daß die Aufspaltungen die allgemeine Tendenz haben, bei wachsendem Atomgewicht größer zu werden. Kalium, bei dem man wegen des Vorhandenseins der ungradzahligen Isotope 39, 41 ein Kernmoment erwarten würde, nimmt hierbei eine Sonderstellung ein. Aus Experimenten eines der Verfasser geht nämlich hervor, daß die Aufspaltung, wenn überhaupt vorhanden, hier höchstens ${}^1/_3$ der Na-Aufspaltung betragen kann.

Des weiteren sind in Tabelle 2 noch die Werte für die $P_{1/2} - P_{3/2}$-Multiplettaufspaltung zum unmittelbaren Vergleich mit der S-Feinaufspaltung angegeben.

Zum Schluß möchten wir es nicht unterlassen, Herrn Grotrian für die freundliche Unterstützung bei der Diskussion herzlich zu danken.

* Die Feinstruktur der Li-Resonanzlinie ist von Schüler und Wurm (Naturw. **15**, 971, 1927) als Isotopeneffekt gedeutet worden, eine Deutung, die bereits von P. Zeeman im Conseil Solvay 1921 ausgesprochen worden ist. Den Verfassern war dieses Referat aus der Nachkriegszeit leider nicht zugängig.

** A. Filippow und E. Groos, Naturw. **17**, 121, 1929.

*** A. Filippow und E. Groos, ebenda; D. A. Jackson, l. c.

**** D. A. Jackson, Proc. Roy. Soc. **121**, 432, 1928.

Gleichfalls sei der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für ihre Unterstützung vielmals gedankt.

Anmerkung bei der Korrektur.

1. Die in II und am Anfang dieser Arbeit diskutierten Termschemata für das $^3S_1$—$^3P_{0,1,2}$-Triplett ergeben nun auch die Möglichkeit, aus den Hyperfeinstrukturen der Li II Linie 5485 Schlüsse auf das Li-Kernmoment zu ziehen. Das Strukturbild * erfährt eine zwanglose Deutung, wenn man das Moment $i = {}^1/_2$ setzt. Die Komponenten 11, 7, 14 stellen das Li 6-Triplett dar, 2 und 3 entsprechen dem Übergang $^3S_1$—$^3P_0$, 4, 5, 6 dem Übergang $^3S_1$—$^3P_2$ und 8, 13, 9, 10 dem Übergang $^3S_1$—$^3P_1$ alle bei Li 7. Die nur im elektrischen Felde auftretende Komponente 1 dürfte kaum in das engere Strukturbild gehören. Bei Li 6 läßt sich an dem vorhandenen Material keine Aufspaltung nachweisen.

2. Unsere Überlegungen scheinen eine Bestätigung durch eine zurzeit im Druck befindliche Untersuchung von Herrn White zu finden, worauf wir schon hier dank der Liebenswürdigkeit des Verfassers hinweisen können. Herr White kommt bei der Diskussion der Hyperfeinstrukturen an La I, La II ($i = {}^5/_2$), Tl II, Bi I und Cd I zu dem Schluß, daß man zwischen Kernmomenten mit negativem und solchen mit positivem Vorzeichen zu unterscheiden hat.

* H. Schüler, ZS. f. Phys. **42**, 489, 1927 (Fig. 1).

Über abnormes Verhalten der atmosphärischen Extinktion.

Von **Fr. Becker** und **N. Tapia** in Potsdam.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1929.)

Aus spektralphotometrischen Messungen im Sonnenspektrum werden Extinktionswerte für die Beobachtungsstation La Paz (3600 m Meereshöhe) abgeleitet. Die Tageskurve der Extinktion liegt asymmetrisch zum Meridian und liefert ein Beispiel dafür, wie stark lokale Verhältnisse den mittleren Extinktionsverlauf entstellen können.

Unter den Instrumenten der deutschen astronomischen Station in La Paz (Bolivia) befand sich ein Spektralphotometer Glan-Vogelscher Konstruktion*. Das Instrument ist schon früher von G. Müller und E. Kron zu Extinktionsmessungen im Sonnenspektrum benutzt worden** und sollte in La Paz dem gleichen Zwecke dienen. Insbesondere war geplant, den Verlauf der Extinktion in Abhängigkeit von der Zenitdistanz zu bestimmen und wenn möglich eine Extinktionstafel für die Reduktion der Sternaufnahmen herzustellen. Die Messungen mußten dann allerdings hinter anderen Aufgaben der Station zurücktreten, immerhin wurde ein Material gesammelt, das der Bearbeitung wert erscheint. Wir haben kürzlich einen Teil davon reduziert und veröffentlichen hier das Ergebnis, das für die Berücksichtigung der Extinktion bei astronomischen Beobachtungen in gewisser Hinsicht von Bedeutung ist.

1. Das Instrument besteht aus einem Einprismen-Spektrometer älterer Bauart, dessen Spalt durch einen schmalen Steg in zwei Hälften geteilt ist. Durch die eine Hälfte tritt diffus reflektiertes Sonnenlicht ein, durch die andere das Licht einer Vergleichslampe. Ein in den Lichtweg geschaltetes Rochonsches Prisma erzeugt von jeder der beiden Spalthälften zwei zueinander senkrecht polarisierte Bilder, so daß im Gesichtsfeld vier nebeneinander liegende Spektren erscheinen. Die beiden äußeren davon werden durch Abblenden beseitigt. Durch Drehen eines Nicols, das zwischen dem Rochonprisma und dem Auge des Beobachters angebracht ist, läßt sich die Intensität der beiden Spektren derart verändern, daß das eine heller und das andere schwächer wird. Der Betrag der Drehung wird an einem in vier Quadranten geteilten Intensitätskreis abgelesen. Man stellt nun für das gewünschte Spektralgebiet gleiche

* Vgl. Monatsberichte der Berliner Akademie 1877, S. 104.

** Publ. des Astrophys. Obs. zu Potsdam, Nr. 64, 1912.

Helligkeit her und erhält so ein Maß für die Intensität des Sonnenspektrums in jenem Bereich zur Zeit der Beobachtung. Wichtig ist natürlich die Konstanz der Vergleichslampe, die durch einen Akkumulator gespeist wird; ständige Kontrolle der Stromquelle ist daher unbedingt notwendig.

Während Müller und Kron mit dem Instrument visuell beobachteten, wurde es in La Paz auf photographische Arbeitsweise umgebaut, indem der Okularansatz abgenommen und durch einen Metallschlitten für die Kassette ersetzt wurde. Da die Arbeiten immer im hellen Sonnenlicht ausgeführt werden, bestand die Hauptschwierigkeit für die photographische Benutzung des Instruments darin, alles störende Seitenlicht von der Platte fernzuhalten. Es bedurfte vieler Versuche, ehe dies bei der etwas primitiven Beschaffenheit des Kassettenträgers erreicht wurde. Schließlich bewährte sich folgende Einrichtung. Das Instrument wird, in eine Wachstuchhülle verpackt, auf einen Steinpfeiler gestellt und eine mit schwarzen Vorhängen versehene Lichtschutzhütte derart darübergeschoben, daß der Kassettenträger in die Hütte hineinragt. Die Hütte bietet außerdem genügend Platz für den Beobachter und trägt an der linken inneren Seitenwand in Augenhöhe Uhr, Amperemeter und Regulierwiderstand. Das Füllen und Entleeren der Kassetten geschieht ebenfalls in der Hütte in einem lichtundurchlässigen Wechselsack. Auf diese Weise bleiben die Platten nahezu glasklar.

Lästig ist nur der Umstand, daß das Instrument nach jeder Aufnahme in Azimut und Höhe der Sonne nachgedreht werden muß. Die von Müller und Kron benutzte parallaktische Aufstellung mit Uhrwerk stand jedoch in La Paz nicht zur Verfügung.

Die Platten haben das Format $28 \times 66\ mm^2$. Jede Aufnahme zeigt Seite an Seite das Spektrum der Sonne und das der Vergleichslichtquelle. Als solche dient ein Glühlämpchen für 3,5 Volt und 0,2 Amp. Die Stromstärke wird mit Hilfe des Regulierwiderstandes konstant auf 0,19 Amp. gehalten, das Amperemeter mittels einer stark vergrößernden, fest über der Skale angebrachten Lupe abgelesen. Das Sonnenbild wird durch eine enge Lochblende abgeschwächt, um seine Helligkeit der des Lämpchens zu nähern. Der Spalt ist soweit geöffnet, daß alle Linien im Sonnenspektrum verschwinden.

Die hier besprochenen Aufnahmen umfassen zwei Serien, von denen die erste, auf die wir uns hauptsächlich stützen, in den Tagen vom 5. bis 12. Oktober 1927, die zweite, mit einer anderen Vergleichslampe, im November desselben Jahres erhalten wurde. Für eine vollständige

Extinktionsmessung wurden bei der ersten Serie in allen vier Quadranten Aufnahmen in je sieben äquidistanten Stellungen des Nicols genommen (Fig. 1), bei der zweiten Serie nur in den Quadranten 1 und 3 in je 11 Stellungen. Die Belichtungszeit betrug anfangs 45, später 30 Sekunden. Als Plattensorte diente Agfa Ultraspezial, als Entwickler Rodinal 1 : 20.

2. Die Aufnahmen wurden mit einem Hartmann-Mikrophotometer in zwei verschiedenen Spektralbereichen, nämlich bei 425 mμ und bei 390 mμ vermessen. Das Reduktionsverfahren erhellt am besten aus einem Beispiel. In Fig. 2 ist die Ausmessung einer Platte graphisch dargestellt.

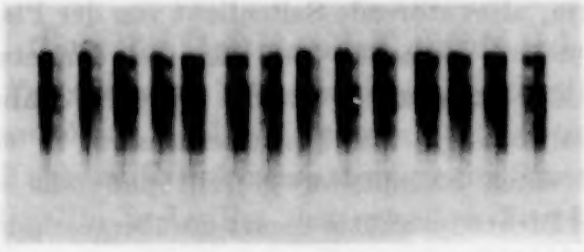


Fig. 1.
Ein Negativ der ersten Serie mit je sieben Aufnahmen in den Quadranten 1 und 3.
Sonnenspektrum rechts, Vergleichsspektrum links.

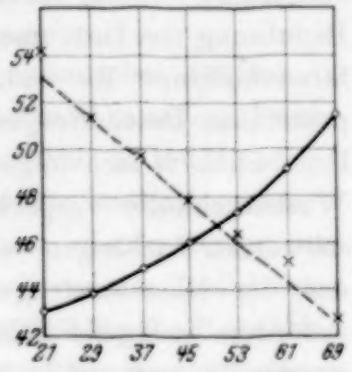


Fig. 2.

Abszissen sind die Stellungen des Nicolkreises, Ordinaten die Ablesungen am Mikrophotometer. Das Sonnenspektrum wird von Aufnahme zu Aufnahme heller (gestrichelte Kurve), das Lampenspektrum schwächer (ausgezogene Kurve); der Schnittpunkt der beiden Kurven gibt die Nicolstellung für gleiche Intensität der Spektren und damit ein Maß für die Helligkeit des Sonnenspektrums zur Zeit der Herstellung der Platte.

Allerdings muß bemerkt werden, daß die Photometermessungen auf einigen Platten sich nur schlecht einer glatten Kurve anpassen, so daß der Schnittpunkt nicht ohne Willkür zu bestimmen ist. Höchste Genauigkeit darf man daher von dem verhältnismäßig spärlichen Material nicht erwarten.

Ausgemessen wurden folgende Platten:

Nummer	Datum	Bemerkungen
1 bis 8	5. Oktober 1927	Platten 7 und 8 durch leichte Wolkenschleier.
9 „ 15	6. „ „	
16 „ 17	7. „ „	
18 „ 25	8. „ „	
26 „ 29	9. „ „	
30 „ 33	10. „ „	Platten 30 und 31 durch leichten Dunst.
34 „ 38	12. „ „	Platte 36 vielleicht durch Cirrus gestört.

Die nachstehende Tabelle enthält in gedrängter Form das Ergebnis der Ausmessung. Um eine mittlere Extinktionskurve zu erhalten, wurde der Tag in Intervalle von je einer halben Stunde geteilt, beginnend mit 7 Uhr 0 Minuten morgens, und aus den Messungsergebnissen aller innerhalb eines Intervalls liegender Platten unabhängig vom Datum der Aufnahme ein Mittelwert gebildet. Diese Mittelwerte stehen in den Spalten 3 und 4 der Tabelle; Spalte 1 enthält das Mittel der Aufnahmezeiten, Spalte 2 die zugehörige Sonnenhöhe, Spalte 5 die Nummern der Platten, die zu den Mittelwerten beigetragen haben.

Mittlere Zeit in La Paz	Sonnenhöhe	Messung 425 mμ	Messung 390 mμ	Platten
6^h57^m	19,4°	57,0	58,2	26
7 24	26,5	53,8	55,3	27, 30
7 49	33,8	55,0	53,0	31
8 26	40,9	53,8	49,5	28
8 48	44,5	52,5	48,6	9, 18, 29, 32
9 13	50,4	52,1	48,3	10, 19, 33
9 54	61,2	49,8	45,0	1
10 23	67,3	51,2	48,6	2, 11, 20, 34, 35
10 57	74,0	49,6	43,4	12, 21
12 17	75,4	47,4	45,0	36
12 45	70,7	48,2	44,9	3, 13, 16, 22, 37
1 07	68,3	45,5	43,1	14, 17, 23
1 30	61,7	47,5	43,3	4
2 43	44,6	45,4	42,7	5, 15, 24, 38
3 09	40,8	44,0	41,8	6, 25
4 33	19,4	47,5	45,0	7
5 02	12,2	53,8	52,2	8

Fig. 3 gibt die Zahlen in graphischer Darstellung. Die Uhrzeiten sind als Abszissen, die Intensitäten (wachsend mit abnehmenden Zahlen) als Ordinaten aufgetragen. Die gestrichelte Kurve gilt für die Wellenlänge 390 mμ, die andere für 425 mμ.

3. Auf den ersten Blick bemerkt man die starke Asymmetrie der beiden Kurven gegen den höchsten Sonnenstand. In dieser Asymmetrie liegt das Hauptergebnis der kurzen Messungsreihe. Bei normalem Extinktionsverlauf sollte das Maximum der Intensität gegen Mittag erreicht werden und die Lichtschwächung bei gleicher Zenitdistanz östlich und westlich vom Meridian nahezu dieselbe sein. Demgemäß geben auch die gebräuchlichen Extinktionstafeln, wie diejenige von Müller* und die von Zipler**, den Extinktionsbetrag als Funktion der Zenitdistanz. Im

* Publ. des Astrophys. Obs. zu Potsdam, Nr. 12, 1883.

** Veröff. der Univ.-Sternwarte zu Berlin-Babelsberg, Bd. III, Heft 2, 1921.

vorliegenden Falle steigt jedoch die Intensität der Sonnenstrahlnng fast bis $3^1/_2$ Uhr nachmittags an, um erst dann rasch abzufallen. Dabei liegen die beiden Punkte auf dem absteigenden Aste wahrscheinlich noch zu tief, weil die betreffenden Platten durch leichte Wolkenschleier aufgenommen wurden.

Zunächst ist man geneigt, die Ursache dieses Verhaltens in Instrumentalfehlern zu suchen. Und zwar könnte die Vergleichslampe trotz aller Vorsichtsmaßregeln im Laufe des Tages schwächer geworden sein und dadurch das Ansteigen der Intensitätskurve vorgetäuscht haben.

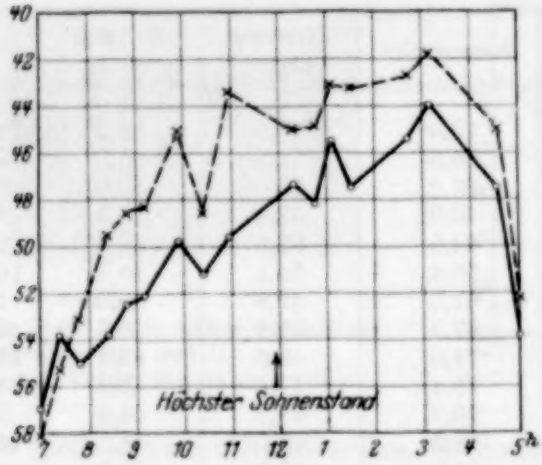


Fig. 3.
Intensitätsverlauf der Sonnenstrahlung von 7 Uhr morgens bis 5 Uhr nachmittags für die Spektralbezirke 390 mμ (gestrichelte Kurve) und 425 mμ (ausgezogene Kurve). Der Unterschied zwischen maximaler und minimaler Intensität beträgt in Größenklassen für 390 mμ etwa $1,^M3$, für 425 mμ $1,^M0$.

Zur Prüfung dieser Frage eignen sich besonders die Aufnahmen der zweiten Serie, weil hier in den meisten Fällen erst nachmittags mit den Beobachtungen begonnen wurde. Im folgenden Täfelchen sind die Ergeb-

Mittlere Zeit in La Paz	Messung	Zahl der Platten
8^h45^m	47,5	2
9 15	51,3	2
9 48	48,0	5
10 15	50,0	1
10 48	49,6	2
11 15	49,4	1
1 15	46,5	1
1 45	48,5	1
2 45	44,7	2
3 15	43,2	2
3 45	41,5	3
4 45	47,3	2

nisse dieser zweiten Serie für den Spektralbereich 425 mμ in ähnlicher Weise zusammengefaßt wie oben die der ersten Plattenreihe.

Man erkennt sogleich, daß die charakteristische Form der vorhin erhaltenen Extinktionskurven nicht nur bestätigt wird, sondern womöglich noch schärfer ausgeprägt ist. An der Realität der Erscheinung läßt sich demnach wohl nicht zweifeln.

Die Kurve für 390 mμ liegt zum größten Teile über der anderen, weil das Sonnenspektrum im Ultravioletten relativ zum Vergleichsspektrum intensiver ist als bei 425 mμ. Bei tiefem Sonnenstand wird dieser Effekt aber durch die stärkere Absorption des ultravioletten Gebietes überkompensiert, so daß die Kurve 390 mμ in den frühen Morgenstunden unterhalb der 425 mμ-Kurve verläuft.

Abgesehen vom allgemeinen Gange der Extinktion zeigen beide Kurven eine gewisse Parallelität auch in den kleineren Abweichungen, die vermutlich auf Durchsichtsschwankungen von Tag zu Tag zurückzuführen sind. Das Material ist jedoch zu gering, als daß man diese Vorgänge im einzelnen verfolgen könnte.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß für die La Paz-Station während der Beobachtungsperiode Oktober und November 1927 die Intensität der Sonnenstrahlung im Laufe des Tages von Sonnenaufgang bis gegen 4 Uhr nachmittags zunahm, um dann abzusinken. Ob es sich dabei um eine Änderung der Durchsicht mit der Tageszeit oder mit dem Azimut handelt, bleibt zunächst eine offene Frage. Der Nachweis, daß die örtliche Extinktion außer von der Zenitdistanz noch wesentlich von anderen Argumenten abhängt, erschwert natürlich ihre Berücksichtigung und mahnt gleichzeitig zur Vorsicht bei Benutzung allgemeiner Extinktionstafeln.

4. Die Ursachen eines solchen abnormen Verlaufs der Extinktion sind jedenfalls in den besonderen örtlichen Verhältnissen zu suchen. Im vorliegenden Falle ließ sich eine ganz befriedigende Erklärung dafür nicht finden. Die Beobachtungsstation liegt an erhöhter Stelle am Rande des weiten Talkessels, den die Stadt La Paz mit ihren Vororten ausfüllt. Die eingeschlossene Lage der Stadt begünstigt anscheinend die Ansammlung von Staub- und Rauchpartikeln in und über dem Tale. Nun stand um die fragliche Jahreszeit die Sonne bis in die ersten Nachmittagsstunden in Richtung der Stadt, später dagegen über der freien Hochebene. Möglicherweise ist der starke Anstieg der Intensitätskurve nach 2 Uhr darauf zurückzuführen, daß um diese Zeit die Sonne aus dem Dunstkreis der Stadt herauskam. Sehr viel Gewicht möchten wir indessen dieser

Auffassung nicht beilegen. Um sie fester zu begründen, bedürfte es jedenfalls einer genauen Kenntnis der meteorologischen Bedingungen, über die uns hier leider keine Daten vorliegen.

Fälle wie der hier besprochene werden in der Literatur nur selten erwähnt, weil sie meistens unentdeckt bleiben. Gelegentlich unterlaufen sie Berechnern des Lichtwechsels veränderlicher Sterne, indem sich zeigt, daß die Beobachtungen durch Anbringen der den Tafeln entnommenen Extinktionswerte verschlechtert anstatt verbessert werden. Unter den bei Hagen* zitierten Beispielen erwähnen wir vor allem eine Notiz von Bemporad**, wonach die Extinktionsverbesserung einer Beobachtungsreihe des veränderlichen Sternes Mira Ceti in einem bestimmten Azimut und nahe dem Horizont das Dreifache des Tafelwertes erforderte. Als mögliche Ursachen dafür werden klimatische und lokale angeführt, unter letzteren besonders die, daß die Gesichtslinie zu dem Sterne längs einer Strecke von 2 km über der Stadt Catania und dem Hafen verlief.

Übrigens bemerkt auch Wilsing*** in seinen „Untersuchungen über die Extinktion der Strahlung in der Erdatmosphäre nach bolometrischen Messungen im Sonnenspektrum", daß die Unterschiede der Vor- und Nachmittagsextinktion sehr merklich werden können. So nahm z. B. in Potsdam die Durchsichtigkeit an sechs von zehn Tagen vormittags ab und nachmittags wieder zu, an je zwei Tagen nahm sie während des ganzen Tages ab bzw. zu. In den Mittagsstunden trat mehrmals ein Minimum auf, während in keinem Falle ein Maximum beobachtet wurde. Allerdings waren die Abweichungen vom mittleren Verlauf nach Größe und Vorzeichen zufälliger Art; in La Paz dürften sie dagegen systematischen Charakter tragen.

Potsdam, Astrophysikalisches Observatorium, 26. Oktober 1929.

---

* Die veränderlichen Sterne, Bd. I, S. 398.

** Astron. Nachr. **192**, 71, 1912.

*** Publ. des Astrophys. Observ., Nr. 80, 1924.

Die Suszeptibilität des NO-Gases bei verschiedenen Temperaturen.

Von **J. Aharoni und P. Scherrer** in Zürich.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Oktober 1929.)

Die mit der Temperatur stetig veränderliche mittlere Magnetonenzahl des NO-Moleküles wird für zwei Temperaturen experimentell bestimmt und in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der van Vleckschen Theorie gefunden.

Einleitung: In der alten Quantentheorie wird die klassische Formel für die Suszeptibilität

$$\chi = \overline{\cos^2 \vartheta} \; \frac{N\mu^2}{kT} \tag{1}$$

im Gegensatz zu den älteren klassischen Theorien so verwendet, daß für das Glied $\overline{\cos^2 \vartheta}$ nicht ganz allgemein $\overline{\cos^2 \vartheta} = \frac{1}{3}$ gesetzt wird, sondern es wird so berechnet, daß man über die diskreten Zustände mittelt, welche der räumlichen Quantelung entsprechen. [In Formel (1) bedeutet χ die Molsuszeptibilität, ϑ den Winkel der Momentachse mit der Feldrichtung, N die Loschmidtsche Zahl, μ das pernamente magnetische Moment. Das Glied, welches vom diamagnetischen Effekt herrührt, ist vernachlässigt worden.] Nach der alten Quantentheorie hängt also der Wert von $\overline{\cos^2 \vartheta}$ vom Charakter des Grundzustandes ab. Außerdem muß noch das Modell von Fall zu Fall berücksichtigt werden. Für ein zweiatomiges Molekül zum Beispiel ist, wie Pauli zeigte, das Resultat verschieden, je nachdem man annimmt, daß die Richtung des magnetischen Momentes senkrecht oder parallel zur Figurenachse steht*.

Man kann μ aus spektroskopischen Daten berechnen, oder mittels Stern-Gerlach-Versuchen direkt messen. Man kann es aber auch nach Formel (1) aus der experimentell bestimmbaren Suszeptibilität χ berechnen, wobei $\cos^2 \vartheta$ jeweils richtig zu bestimmen ist. Es hat sich gezeigt, daß bei den Ionen der seltenen Erden in vielen Fällen gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erreichen war: mittels den von der Spektroskopie geforderten Zuständen konnte die Suszeptibilität χ in hinreichender Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnet werden. Dabei wurde bei den seltenen Erden nur der jeweils tiefste Grundzustand berücksichtigt**.

---

* W. Pauli, Phys. ZS. **21**, 615, 1920.

** F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 855, 1925.

Bei den Ionen der Eisengruppe war die Übereinstimmung unbefriedigend, doch konnten Laporte und Sommerfeld* zeigen, daß, wenn man nicht bloß den tiefsten Grundzustand berücksichtigt, sondern auch über alle Multipletterme mittelt, eine Erklärung für die Abweichung zu finden ist. Die gemessenen Werte liegen dann nämlich zwischen den unter der Voraussetzung sehr kleiner Multiplettintervalle (verglichen mit kT) und den unter der Voraussetzung großer Multiplettintervalle berechneten Werten. Im Falle kleiner Multiplettintervalle sind alle Terme des Grundzustandes bei Aufhebung der Entartung gleich wahrscheinlich, wogegen im Grenzfalle großer Intervalle nur der tiefste Grundzustand zu berücksichtigen ist. In manchen Fällen mußten Laporte und Sommerfeld, um dieses Resultat zu erreichen, die Annahme verkehrter Terme einführen, d. h. der mit der höchsten inneren Quantenzahl ausgestattete Grundzustand mußte als der energieärmste angesehen werden.

Wenn nun bei den Atomen in manchen Fällen das magnetische Verhalten sich quantitativ erklären ließ und in anderen Fällen dasselbe sich wenigstens qualitativ verstehen ließ, so traten bei den mehratomigen Molekülen zwischen Theorie und Erfahrung größere Gegensätze auf. Bei O_2 konnte zwar mittels des von der Spektroskopie geforderten Grundzustandes die Suszeptibilität richtig berechnet werden, aber dies ist nur dem Umstand zu verdanken, daß der Grundzustand des Sauerstoffs ein S-Zustand ist. Wie wir später sehen werden, stimmen nämlich die Formeln für zweiatomige Moleküle und für Atome bei S-Zuständen, aber nur für solche Zustände, überein. Wie van Vleck** bemerkte, lag keine theoretische Begründung dafür vor, daß eine Formel für Atome auch für mehratomige Moleküle angewendet werden kann.

Im Grenzfall hoher Quantenzahlen gehen die von der alten Quantentheorie, gelieferten Werte für $\overline{\cos^2 \vartheta}$ im Einklang mit dem Korrespondenzprinzip in $^1/_3$ über. Doch wird man verlangen, daß auch für niedrige Quantenzahlen im Grenzfall hoher Temperaturen dieser Wert erreicht werden muß. Dies ist nach der alten Quantentheorie, wie an Hand von vielen Beispielen gezeigt wurde, durchaus nicht der Fall.

Es ist sehr erfreulich, daß es van Vleck gelungen ist, ganz allgemein zu zeigen, daß nach der neuen Quantenmechanik für hinreichend hohe Temperaturen die klassische Langevinsche Formel (1) gilt. Hoch sind die Temperaturen, wenn kT groß ist gegen die Energiedifferenzen der Multipletts des Grundzustandes.

* O. Laporte und A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **40**, 333, 1927.
** J. H. van Vleck, Phys. Rev. **29**, 727, 1927; **31**, 587, 1928.

Bei S-Zuständen (Einfachterme) gilt also die Langevinsche Formel für alle Temperaturen stets.

Van Vleck findet

$$\chi = N\alpha + \frac{N\overline{\mu^2}}{3kT}, \tag{1'}$$

wobei $N\alpha$ im wesentlichen von der diamagnetischen Induktion herrührt (temperaturunabhängig) und

$$\overline{\mu^2} = \frac{\sum_{jm}\left\{\left[\sum_{j'm'}|\mu(jm;j'm')|^2\right] e^{-\frac{W(nj)}{kT}}\right\}}{\sum_{jm} e^{-\frac{W(nj)}{kT}}}$$

ist. $\mu(jm,j'm')$ sind die Elemente niedriger Frequenz der Momentmatrix $M(jm;j'm')$; j repräsentiert alle Quantenzahlen, welche solche langsamen Präzessionen definieren, mit Ausnahme der magnetischen Quantenzahlen, welche durch m repräsentiert sind. n steht für Quantenzahlen mit großen Frequenzen. Wie der Ausdruck für $\overline{\mu^2}$ zeigt, entsteht er durch Bildung zweier Mittelungen: einmal wird über das Quadrat von $\mu(jm;j'm')$ gemittelt, und dieser Wert wird dann wieder mit dem entsprechenden Boltzmannschen Gewicht über alle Zustände gemittelt. (Diese zweite Mittelung, welche schon von Laporte und Sommerfeld* eingeführt wurde, kommt in dieser Theorie ganz zwanglos heraus.) Van Vleck berechnet die Größe von $\overline{\mu^2}$ für einige Fälle.

Für Atome mit einer starken Koppelung zwischen den Spinmomenten unter sich und den Bahnmomenten unter sich, wobei die Koppelung zwischen dem resultierenden Bahnmoment und dem resultierenden Spinmoment klein ist, ergibt sich für den Fall, wo die Multiplettintervalle klein sind (wo also alle Terme des Grundzustandes vertreten sind):

$$\overline{\mu^2} = [4s(s+1) + k(k+1)]\beta^2, \qquad \beta = \frac{he}{4\pi mc}, \tag{2}$$

und für die Suszeptibilität:

$$\chi = \frac{N}{3kT}[4s(s+1) + k(k+1)]\beta^2, \tag{2'}$$

s ist die innere Quantenzahl (1/2 für Dubletts, 1 für Tripletts usw.), k ist die azimutale Quantenzahl, herrührend vom Bahnmoment.

Wenn die Multiplettintervalle groß sind gegen kT, hat man nur den tiefsten Zustand zu berücksichtigen. Es ergibt sich dann

$$\overline{\mu^2} = g^2 J(J+1)\beta^2,$$

* O. Laporte und A. Sommerfeld, l. c.

und für die Suszeptibilität:

$$\chi = \frac{N}{3kT} g^2 J(J+1)\beta^2. \tag{3}$$

J ist die innere Quantenzahl des tiefsten Zustandes, g ist der Landésche Aufspaltungsfaktor.

Die Formel (2') stimmt mit der von Laporte und Sommerfeld gegebenen Formel für den Grenzfall $h\Delta\nu \ll kT$ im wesentlichen überein. (Wegen einer kleinen Abweichung sei auf van Vleck verwiesen.) Dasselbe kann auch von der Formel (3) gesagt werden, welche von Sommerfeld und anderen für den Fall gegeben wurde, wo man nur den untersten Grundzustand zu berücksichtigen hat. Durch diese Beispiele kommt also der Anwendungsbereich der neuen Theorie über den der alten Quantentheorie nicht heraus.

Auch für Moleküle sind von van Vleck $\overline{\mu^2}$-Werte berechnet worden. Hier lassen sich nun die Vorzüge der neuen Theorie erkennen.

Für zweiatomige Moleküle müssen wir nach Hund* zwei Fälle unterscheiden:

a) Moleküle, bei denen die Wechselwirkungsenergie zwischen Spinmoment und Bahnmoment groß ist im Vergleich zur Wechselwirkungsenergie zwischen dem Spinmoment und dem Moment der Rotation des Moleküls als Ganzen. Bei diesen Molekülen ist dann der Spin gequantelt in bezug auf die Figurenachse.

b) Moleküle, bei denen die Wechselwirkung zwischen Spinmoment und dem Moment der Rotation die größere ist. Der Spin ist dann nicht in bezug auf die Figurenachse quantisiert, sondern in bezug auf die Summe von Rotationsmoment und Bahnmoment. Zusammen bilden sie dann ein resultierendes Moment mit der Quantenzahl j.

In beiden Fällen ist die Komponente des Bahnmomentes parallel der Figurenachse gleich $\sigma_k \frac{h}{2\pi}$, wobei σ_k eine ganze Zahl ist. Nur diese Komponente ist maßgebend für die Magnetisierung. Es äußert sich auch daran, daß in den Bandenspektren die S-, P-, D-Terme sich nach $\sigma_k = 1, 2, 3, \ldots$ und nicht nach k, welches das gesamte Bahnmoment charakterisiert, richten. Dies ist vielleicht der Hauptunterschied zwischen Atomen und Molekülen.

In Falle a) ergibt sich für $\overline{\mu^2}$ wenn $kT \gg h\Delta\nu$:

$$\overline{\mu^2} = [4s(s+1) + \sigma_k^2]\beta^2, \tag{4}$$

* F. Hund, ZS. f. Phys. **36**, 657, 1926; **42**, 93, 1927.

und für die Suszeptibilität:

$$\chi = \frac{N}{3kT}[4s(s+1) + \sigma_k^2]\beta^2, \qquad (4')$$

und wenn $kT \ll h\Delta\nu$ ist, wo also nur der tiefste Zustand berücksichtigt wird, die Formel (5):

$$\overline{\mu^2} = (2\sigma_s + \sigma_k)^2 \beta^2, \qquad (5)$$

und für die Suszeptibilität:

$$\chi = \frac{N}{3kT}(2\sigma_s + \sigma_k^2)\beta^2. \qquad (5')$$

In Formel (5) entspricht σ_s nur dem tiefsten Grundzustand. $\sigma_s \frac{h}{2\pi}$ ist die Komponente des Spinmomentes in Richtung der Figurenachse. Man sieht, wie im Falle von S-Zuständen die Formeln (4') und (2') identisch werden. Wie schon erwähnt, ist dies darauf zurückzuführen, daß für O_2, auch wenn man es als Atom betrachtet, die Suszeptibilität berechnet werden kann.

Im Falle b ergibt sich auch die Formel (4). Dieser Fall wird aber meistens realisiert nur, wenn $\sigma_k = 0$ ist. Denn wenn $\sigma_k \neq 0$ ist, wird genügend Energie vorhanden sein, um das Molekül in die Klasse a überzuführen.

Es ist als besonderes Glück zu betrachten, daß man am NO-Gas ein Mittel besitzt, um die feineren Züge der Theorie experimentell zu verfolgen. Der Grundzustand dieses Gases ist ein ^2P-Zustand. Das Intervall des Dubletts beträgt 120,9 cm^{-1}, $h\Delta\nu$ ist also mit kT schon bei Zimmertemperatur vergleichbar. Das Curiesche Gesetz kann also nicht mehr gelten, und die allgemeinen Formeln, nicht die für langsame Präzessionen vereinfachten, sind in Betracht zu ziehen. Das Resultat der Rechnung, welche ebenfalls von van Vleck ausgeführt wurde, kann in folgenden Formeln geschrieben werden:

$$\chi = \frac{N\Theta^2}{3kT},$$

$$\Theta^2 = 4\beta^2\left(\frac{1 - e^{-x} + xe^{-x}}{x + xe^{-x}}\right), \qquad x = \frac{h\Delta\nu}{kT} = \frac{173{,}2}{T}.$$

Das Moment Θ ist hier also keine Konstante mehr, sondern ist mit der Temperatur veränderlich. Die scheinbare Magnetonenzahl $\frac{\Theta}{\beta}$ wird mit abnehmender Temperatur immer kleiner und kleiner, um beim absoluten Nullpunkt zu verschwinden. Im absoluten Null-

punkt ist also das Gas überhaupt nicht magnetisch. Qualitativ kann man das so verstehen: Je tiefer die Temperatur ist, um so mehr reichert sich der P_1-Zustand ($\sigma_s = -\frac{1}{2}$) gegenüber dem P_2-Zustand ($\sigma_s = +\frac{1}{2}$) an. Nun ist aber gerade der P_1-Zustand unmagnetisch. In diesem Zustand sind nämlich die Komponenten des Spinmomentes und des Bahnmomentes parallel der Figurenachse, gleich und entgegengesetzt gerichtet.

Dieses Verhalten des NO-Gases ist nun einer experimentellen Prüfung unterzogen worden, und es soll im folgenden darüber berichtet werden. Das Resultat sei vorweggenommen: Es ergibt sich schon aus der Messung bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der siedenden Kohlensäure eine gute Bestätigung des voraus berechneten Verhaltens. Es möge noch bemerkt werden, daß ähnliche Effekte auch bei Lösungen der Ionen der Eisengruppe zu erwarten sind. Wir sind daher damit beschäftigt, auch bei diesen Lösungen die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität zu bestimmen.

Experimentelles. Die Meßmethode, die eingeschlagen wurde, ist die klassische Faradaysche Methode. Ein sehr leichtes und evakuiertes Quarzröhrchen ist vom untersuchten Gas umgeben, und es wird die Kraft, welche es durch ein Magnetfeld erfährt, bestimmt. Zu diesem Zweck ist es an einer sehr empfindlichen Waage aufgehängt. Durch die Wirkung einer stromdurchflossenen Spule auf ein mit Erbiumoxyd gefülltes Röhrchen, welches auf der anderen Seite der Waage aufgehängt ist, wird dann die Kraft auf das Quarzröhrchen kompensiert. Das Quadrat der Stromstärke, welches für die Erreichung des Gleichgewichts der Waage durch die Spule geschickt wird, ist ein Maß für die Suszeptibilität. Um die Werte für die einzelnen Gase und für die verschiedenen Temperaturen miteinander zu vergleichen, muß auf folgendes geachtet werden:

1. Das Magnetfeld muß immer dasselbe sein, d. h. die Temperatur des Magneten und die magnetisierende Stromstärke müssen auf Konstanz stets geprüft werden. Bei dem großen Weissschen Elektromagneten, der uns zur Verfügung stand, war die Temperaturkonstanz durch Wasserkühlung leicht und gut zu erreichen. Es ist nur darauf zu achten, daß schon einige Stunden (4 bis 5) vor der Messung mit der Kühlung begonnen wird. Die Wärmeeffekte, welche beim Stromschalten auftreten, sind bei genügend starkem Wasserstrom zu gering, um noch die Temperatur des Magneten zu beeinflussen. Auch hatten wir bei ziemlich kleiner Feldstärke gearbeitet, also mit kleinen Magnetströmen.

Die Konstanz der Stromstärke läßt sich weniger gut erreichen, einmal wegen der Inkonstanz der Batteriespannung und zweitens wegen der

Veränderlichkeit des Widerstandes durch den Strom. Die Messungen müssen daher auf dieselbe Feldstärke reduziert werden. Dies wurde folgendermaßen erreicht: Wir haben die Stromstärke des Magneten immer mit derselben Genauigkeit wie die Stromstärke, welche durch die Spule geschickt wurde, mittels Kompensationsapparat gemessen (und immer wie diese für jeden Punkt). Auf die Vorgeschichte des Magneten braucht keine Rücksicht genommen zu werden, da die damit zusammenhängenden Effekte zu klein sind. Wenn man dann weiß, wie die Feldstärke sich mit dem magnetisierenden Strom ändert, ist dieser Strom ein Maß für die Feldstärke. Die Abhängigkeit der Feldstärke von der Stromstärke wurde nun so gemessen, daß ein Punkt (ein Gas bei einem bestimmten Druck und Temperatur) bei verschiedenen Magnetströmen gemessen wurde. Aus dieser Kurve war zu entnehmen, daß für das Gebiet der von uns benutzten Magnetstromstärke die Korrektion an der einmal gewählten Stromstärke (2600 in w. E.) nach der Formel zu erfolgen hatte:

$$i_k = \frac{i_g\,(0{,}9189 \,.\, 2600 - 115)}{0{,}9189\, I_g - 115}.$$

i_g ist der gemessene Spulenstrom, i_k ist der korrigierte Strom, I_g ist der gemessene Magnetstrom.

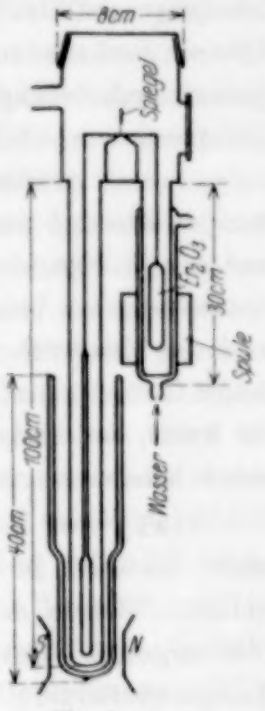


Fig. 1.

2. Die Temperatur des Er_2O_5-Präparates muß konstant gehalten werden. Dies war durch Wasserkühlung leicht zu erreichen. Das Erbiumoxydröhrchen war umgeben von einem doppelwandigen Rohr, durch welches fortwährend Wasser floß.

3. Es muß immer dieselbe Stellung der Waage eingehalten werden, damit das Quarzrohr und das Erbiumoxydrohr sich immer in denselben Stellen des Feldes befinden. Die Skale war etwa 4 m vom Spiegel der Waage entfernt, und da die Armlänge der Waage 2 cm beträgt, so kann der jeweils benutzte Nullpunkt ruhig um einige Millimeter schwanken. Das gilt nicht für die Kompensation, diese muß möglichst genau auf demselben Höhepunkt erfolgen.

In Fig. 1 ist die getroffene Anordnung schematisch angedeutet. Die Waage hatte eine Empfindlichkeit von etwa $^1/_{500}$ mg pro Millimeter Ausschlag und spielte tadellos. Bei konstanter Temperatur des Gases, und wenn die Strömungen stationär geworden waren, kehrte sie mit einer

auffallenden Genauigkeit zu dem Nullpunkt zurück. Sie war mit einer sehr feinen Spirale versehen, welche es ermöglichte, von außen her den Nullpunkt stets zu regulieren, was nach Veränderung des Druckes und der Temperatur jedesmal nötig war. Sie ist genau so konstruiert wie die Waage, die in einer früheren Arbeit* schon benutzt wurde, nur gelang es diesmal, sie leichter zu gestalten und eine feinere Spirale zu verwenden.

Das Quarzröhrchen ist 10 cm lang und äußerst leicht. Es hängt mittels einer dünnen Quarzkapillare, zu welcher es auf der einen Seite ausgezogen ist, und mittels einem daran anschließenden dünnen Bronzebändchen auf der Waage in 1 m Entfernung von ihr. Das Gewicht des Quarzröhrchens und der Quarzkapillare, welche wie schon erwähnt evakuiert sind, beträgt etwa 900 mg. Es gelang auf diese Weise, die mittlere Volumensuszeptibilität des Quarzröhrchens so klein zu gestalten, daß sie nur zweimal größer ist als die Volumensuszeptibilität von NO bei Zimmertemperatur und unter Atmosphärendruck. Dadurch, daß die Aufhängung auf der Waage, dort wo die Temperaturen verändert werden, durch die Quarzkapillare besorgt wird, spielt die thermische Ausdehnung keine Rolle, und das Quarzröhrchen befindet sich bei allen Temperaturen in derselben Lage in bezug auf den Magneten. Der Durchmesser des Quarzröhrchens ist 4 mm, und trotz der dünnen Wand ist der Querschnitt hinreichend konstant bei den verwendeten Drucken.

Gang der Messungen. Die Messung geht nun folgendermaßen vor sich. Es wird in den Apparat Gas auf einen bestimmten Druck hereingeleitet. Wegen der in der Apparatur vorhandenen Temperaturdifferenzen (hervorgerufen durch die Kühlung des Erbiumoxydpräparates sowie die Temperaturbäder), muß so lange gewartet werden, bis die Strömungen stationär geworden sind. Dies macht sich durch die Konstanz des Nullpunktes erkennbar. Sodann wird der Magnetstrom eingeschaltet. Durch seine große Selbstinduktion erreicht er langsam seinen Endwert, und man kann währenddessen den Kompensationsstrom auf seinen Wert heraufbringen. Es sind nämlich große und plötzliche Ausschläge der Waage möglichst zu vermeiden. Bei Einstellung der Ruhe kann man die genaue Kompensation durch Feinregulierung der Widerstände vornehmen. Es wird nicht genau auf den eigentlichen Nullpunkt kompensiert bzw. nicht bloß auf den Nullpunkt, sondern auf einige benachbarte Punkte, und der eigentliche Strom, welcher zur Kompensation nötig ist, wird durch Interpolation ermittelt. Die Gerade, welche sich so ergibt, zeigt die Empfind-

* J. Aharoni und F. Simon, ZS. f. phys. Chem. (B) **4**, 175, 1921.

lichkeit der Waage an. Wenn man als Abszisse die Nullpunkte aufträgt und als Ordinate die zugehörigen Kompensationsströme, so bedeutet eine kleinere Steigung der Geraden eine größere Empfindlichkeit. Es zeigt sich, daß diese Empfindlichkeit (die Steigung der Geraden) etwas von der Temperatur abhängt. Ist alles in Ordnung, d. h. wurde richtig eingeschaltet, so daß die Waage keine größeren Ausschläge erfuhr, und sind auch keine Erschütterungen vorgekommen, und wurde auch richtig ausgeschaltet, so daß die Waage beim gleichzeitigen Ausschalten aller Ströme fast in Ruhe blieb, so kam nach der Messung auch stets der Nullpunkt genau in seine alte Lage zurück. (Meist auf $^1/_{10}$ mm der Skale.) Bei Messungen, wo der Nullpunkt nicht genau auf seine alte Lage zurückkam, wurde bei Berechnung des Resultats so vorgegangen: Die Nullpunktverschiebung wurde auf die einzelnen Punkte gleichmäßig verteilt und so für jeden Kompensationsstrom der wahrscheinliche Nullpunkt ermittelt. Durch jeden einzelnen Punkt wurde dann die Empfindlichkeitsgerade, so wie sie aus den besten Messungen (d. h. aus solchen Messungen, wo die Waage genau in ihre alte Lage zurückkam) gewonnen werden konnte, gelegt und auf den wahrscheinlichen Nullpunkt extrapoliert. Es spielt dabei die genaue Kenntnis der Steigung der Empfindlichkeitsgeraden keine große Rolle, denn es wurde von beiden Seiten des Nullpunktes kompensiert. Wird die Steigung zu klein angenommen, so ergibt die Extrapolation nach rechts zu kleine Werte und die nach links zu große Werte, und das Mittel bleibt ziemlich unberührt. Wie aus den Messungen zu ersehen ist, sind sogar bei den größeren Nullpunktverschiebungen die einzelnen Angaben, welche von den verschiedenen wahrscheinlichen Nullpunkten herrühren, in sehr gutem Einklang miteinander. (Selten übersteigen die Abweichungen $2^0/_{00}$, was als bester Beweis für die Richtigkeit dieses Verfahrens gelten kann.)

Die Messungen. Es wurde NO bei 17° C und bei der Temperatur der siedenden Kohlensäure (— 78,5°) gemessen. Das Dewargefäß war so hoch (40 cm), daß die Temperatur des Gases im fraglichen Gebiet mit der des Bades übereinstimmt.

Das NO-Gas wurde mittels Salpetersäure und Kupfer hergestellt.

Es möge hier bemerkt werden, daß es bei dem von uns hier gesuchten Effekt nicht sehr auf die Reinheit des Gases ankommt. Diamagnetische Bestandteile beeinflussen nämlich den Temperaturgang sehr wenig. Folgt doch sogar Luft mit ihren 80 % Stickstoff dem Curieschen Gesetz! Wir bemerken dies deshalb, weil es sich herausgestellt hat, daß unser NO mit Sauerstoff verglichen etwas zu schwach magnetisch war. Wir erhielten

ein etwas anderes Verhältnis der Suszeptibilitäten als Bauer und Piccard*. Da unser NO vollständig durchsichtig war, kann es mit NO_2 nicht verunreinigt gewesen sein. (Bekanntlich verleihen schon Spuren von NO_2 eine braune Färbung. Als Verunreinigung käme daher nur Stickstoff in Frage, aber wie schon gesagt, ist dies für das Resultat belanglos.)

Die Resultate der Messung sind in Tabelle 1 und Fig. 2 dargestellt. In der Tabelle bedeutet t_w die Temperatur des Er_2O_3, t_m die Temperatur des Magneten, i_g den gemessenen Kompensationsstrom, NPK den

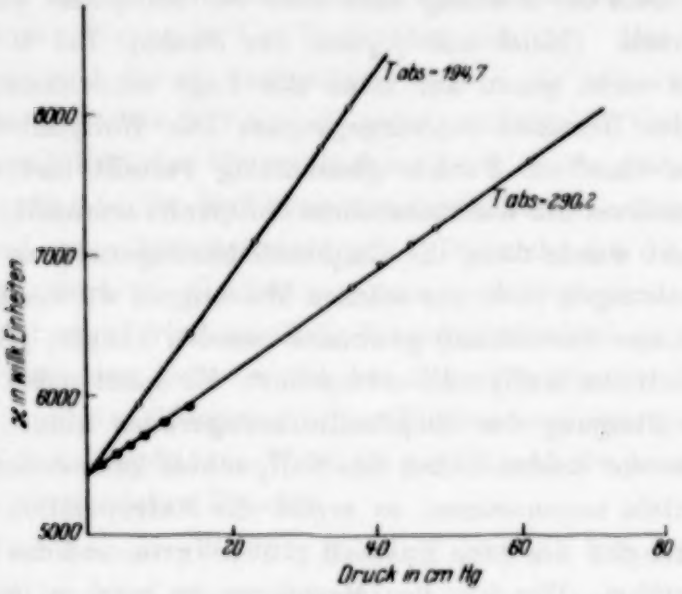


Fig. 2.

Kompensationsnullpunkt, I_g den Magnetstrom, i_k den korrigierten Kompensationsstrom, NW den wahrscheinlichen Nullpunkt, i den sich ergebenden Kompensationsstrom, und Δ ist die Abweichung gegen das Mittel. Die Pfeile zeigen die Nullpunkte nach dem Ausschalten. Wie man sieht, herrscht vollkommene Druckproportionalität. Die mit Doppelkreisen angedeuteten Punkte sind an einem anderen Tage gemessen und sind nur in die Figur eingetragen, um zu zeigen, daß auch bei niedrigen Drucken vollkommene Druckproportionalität herrscht. Ferner sieht man, daß das Quarzröhrchen eine von der Temperatur unabhängige Suszeptibilität besitzt. Für das Verhältnis der Curieschen Konstanten bei den zwei Temperaturen ergibt sich aus den Beobachtungen

$$\frac{C_{NO}^{17°C}}{C_{NO}^{-78,5}} = 1{,}12.$$

* E. Bauer und A. Piccard, Journ. d. phys. **1**, 97, 1920.

Von van Vleck ist es zu 1,105 berechnet worden. Zwar ist der wahrscheinliche Fehler, welcher sich aus den Beobachtungen ergibt, kleiner als die gefundene Abweichung von $1^1/_2\%$, doch wollen wir in Anbetracht dessen, daß die Temperatur des Magneten nicht vollkommen konstant war, nicht behaupten, daß die Abweichung außerhalb der Meßgenauigkeit liegt.

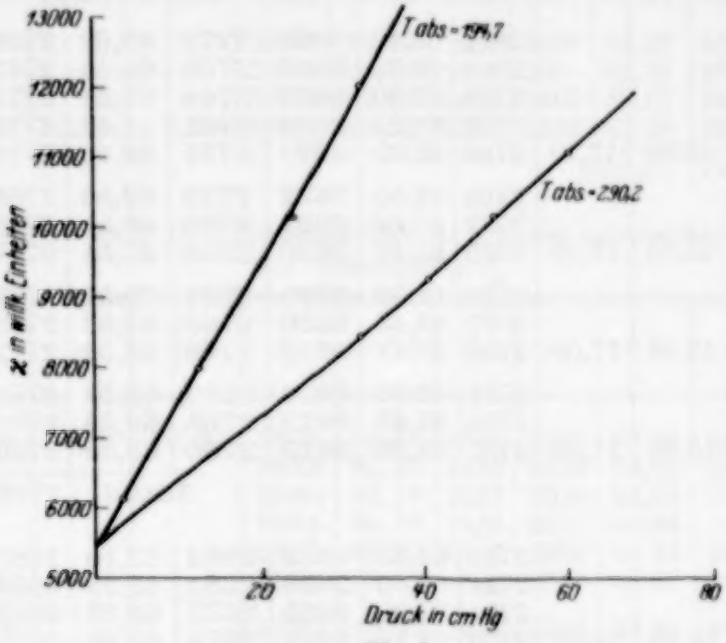


Fig. 3.

Dazu ist noch zu berücksichtigen, daß die Temperatur des Kohlensäurebades durch den hydrostatischen Druck im sehr tiefen Dewargefäß bis auf $^1/_2$ Grad höher sein könnte, als wir sie bei den Berechnungen zugrunde gelegt haben (194,7). Da die Temperatur bei diesen Rechnungen quadratisch eingeht, kann unser Wert um $^1/_2\%$ zu hoch sein.

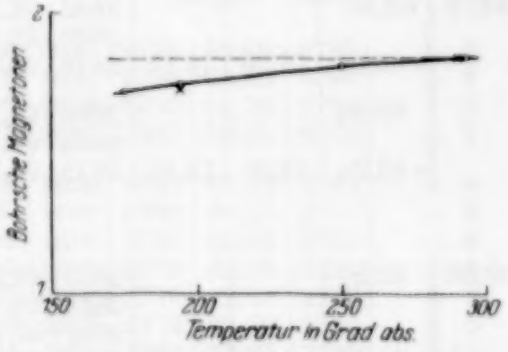


Fig. 4.

Um unsere Apparatur einer Prüfung zu unterziehen, haben wir dieselben Messungen wie bei NO auch mit O_2 vorgenommen, welches durch Erhitzen von $KMnO_3$ hergestellt wurde. Das Ergebnis sollte bei diesem Gas so sein, daß die Curiesche Konstante sich von der Temperatur als unabhängig erweist. In Fig. 3 und Tabelle 2 sind die Meßresultate aufgetragen. Daß die einzelnen Fehler hier manchmal etwas größer aus-

Tabelle 1. NO.

a) Temperatur 17° C. Empfindlichkeit: 0,20 cm entsprechen 15 Einheiten der Stromstärke i_g.

Druck in cm Hg	Null-punkt	t_w	t_m	i_g	NPK	I_g	i_k	NW	i	Δ
61,20	62,28			2801	62,40	2625	2773	62,32	2767	− 3
				2793	62,32	2625	2765	62,35	2767	− 3
				2790	62,30	2623	2764	62,39	2771	+ 1
				2786	62,25	2622	2761	62,42	2774	+ 4
	▸62,50	13,30	17,10	2783	62,25	2621	2751	62,46	2776	+ 6
	62,50			2796	62,55	2622	2773	62,50	2768	− 2
				2792	62,50	2621	2769	62,51	2770	0
	▸62,51	13,30	17,05	2788	62,46	2620	2766	62,51	2771	+ 1
	62,51			2794	62,53	2621	2771	62,51	2761	− 1
				2787	62,48	2620	2765	62,52	2768	− 2
	▸62,52	13,25	17,05	2784	62,42	2619	2763	62,52	2771	+ 1
	62,52			2791	62,50	2620	2769	62,52	2771	+ 1
				2784	62,42	2619	2763	62,52	2771	+ 1
	▸62,51	13,25	17,00	2781	62,39	2619	2760	62,59	2769	− 1
								Mittel:	2770	$i^2 = 7673$
48,40	62,30			2715	62,35	2629	2684	62,30	2680	− 1
				2711	62,30	2628	2681	62,29	2680	− 1
				2704	62,22	2625	2677	62,29	2682	+ 1
	▸62,28	13,25	16,95	2700	62,19	2624	2674	62,28	2681	0
	62,28			2703	62,28	2621	2680	62,28	2680	− 1
				2700	62,23	2621	2677	62,28	2681	0
				2700	62,21	2620	2678	62,28	2683	+ 2
	▸62,28	13,20	16,90	2697	62,20	2619	2676	62,28	2683	+ 1
								Mittel:	2681	$i^2 = 7188$
44,80	62,30			2692	62,34	2627	2663	62,29	2659	− 1
				2683	62,22	2625	2655	62,28	2661	+ 1
	▸62,26	13,20	16,85	2678	62,18	2623	2653	62,27	2660	0
	62,26			2690	62,30	2624	2664	62,26	2661	+ 1
				2683	62,23	2622	2659	62,25	2661	+ 1
	▸62,24	13,20	16,85	2679	62,20	2621	2656	62,25	2660	0
								Mittel:	2660	$i^2 = 7076$
40,50	62,25			2662	62,27	2626	2634	62,25	2632	0
				2652	62,18	2625	2625	62,24	2630	− 2
				2649	62,12	2624	2623	62,24	2632	0
	▸62,23	13,25	16,75	2645	62,10	2623	2620	62,23	2630	− 2
	62,23			2666	62,30	2622	2642	62,21	2635	+ 3
				2663	62,29	2621	2640	62,20	2633	+ 1
				2660	62,25	2621	2637	62,18	2632	0
	▸62.15	13,25	16,75	2659	62,22	2620	2637	62,17	2633	+ 1
								Mittel:	2632	$i^2 = 6927$

Druck in cm Hg	Null-punkt	t_w	t_m	i_g	NPK	I_g	i_k	NW	i	Δ
36,80	62,31			2643	62,37	2632	2609	62,30	2604	+ 1
				2635	62,32	2630	2603	62,30	2601	− 2
				2630	62,27	2627	2601	62,29	2603	0
	▸62,28	13,20	16,65	2624	62,20	2625	2597	62,29	2602	− 1
	62,28			2635	62,34	2625	2608	62,28	2603	0
				2630	62,30	2623	2605	62,27	2603	0
				2627	62,28	2622	2603	62,27	2602	− 1
	▸62,26	13,20	16,65	2623	62,22	2622	2599	62,26	2602	− 1
								Mittel:	2603	$i^2 = 6776$

b) Temperatur — 78,5° C. Empfindlichkeit: 0,20 cm entsprechen 10 Einheiten der Stromstärke i_g.

Druck in cm Hg	Null-punkt	t_w	t_m	i_g	NPK	I_g	i	NW	i	Δ
36,60	62,34	13,20	16,20	2875	62,31	2642	2827	62,42	2833	− 5
				2868	62,24	2639	2824	62,50	2837	− 1
				2860	62,17	2637	2818	62,58	2839	+ 1
				2855	62,19	2635	2815	62,66	2838	0
				2857	62,37	2632	2820	62,74	2839	+ 1
	▸62,90			2854	62,41	2631	2818	62,92	2843	+ 5
	62,13			2887	62,37	2636	2846	62,15	2835	− 3
				2876	62,25	2634	2837	62,16	2832	− 6
	▸62,20	13,20	16,20	2870	62,10	2632	2833	62,18	2837	− 1
	62,41			2891	62,64	2634	2852	62,43	2836	− 2
				2885	62,60	2632	2848	62,45	2840	+ 2
				2880	62,56	2631	2844	62,46	2839	+ 1
	▸62,50	13,30	16,20	2876	62,50	2630	2843	62,48	2840	+ 2
								Mittel:	2838	$i^2 = 8054$
32,40	62,55			2840	62,65	2637	2798	62,60	2795	+ 9
				2837	62,68	2636	2796	62,65	2794	+ 8
				2827	62,79	2633	2790	62,70	2786	0
	▸62,80	13,30	16,15	2823	62,91	2632	2787	62,75	2779	− 7
	62,45			2822	62,73	2630	2788	62,48	2780	− 6
				2816	62,60	2630	2782	62,50	2777	− 9
				2815	62,59	2628	2783	62,53	2780	− 6
				2810	62,47	2627	2779	62,55	2783	− 3
				2809	62,49	2626	2779	62,58	2783	− 3
				2805	62,50	2625	2776	62,60	2781	− 5
	▸62,65	13,30	16,15	2791	62,38	2625	2762	62,63	2775	−11
	62,65			2835	62,58	2633	2789	62,62	2791	+ 5
				2829	62,60	2631	2794	62,59	2793	+ 7
				2823	62,56	2630	2789	62,56	2789	+ 3
	▸62,50	13,30	16,15	2817	62,50	2628	2785	62,53	2789	+ 3
								Mittel:	2786	$i^2 = 7762$

Druck in cm Hg	Null-punkt	t_w	t_m	i_g	NPK	I_g	i_k	NW	i	Δ
23,20	62,28			2695	62,10	2632	2661	62,28	2670	− 6
				2702	62,30	2629	2671	62,28	2670	− 6
				2697	62,23	2627	2668	62,28	2671	− 7
	▸62,28	13,30	16,10	2694	62,21	2626	2666	62,28	2670	− 6
	62,28			2690	62,34	2629	2659	62,30	2657	+ 7
				2686	62,30	2627	2657	62,33	2658	+ 6
				2684	62,29	2627	2655	62,38	2659	+ 5
	▸62,40	13,30	16,10	2680	62,26	2626	2650	62,39	2657	+ 7
								Mittel:	2664	$i^2 = 7097$
14,00	62,34			2575	62,45	2629	2546	62,36	2541	+ 6
				2572	62,41	2629	2543	62,37	2541	+ 6
				2571	62,41	2628	2543	62,37	2541	+ 6
	▸62,41	13,30	16,10	2563	62,34	2627	2536	62,38	2538	+ 3
	62,41			2567	62,51	2628	2539	62,42	2535	0
				2565	62,50	2627	2538	62,42	2534	− 1
				2553	62,44	2626	2527	62,43	2527	− 8
				2553	62,42	2625	2528	62,43	2529	− 6
	▸62,44			2552	62,39	2625	2527	62,44	2529	− 6
								Mittel:	2535	$i^2 = 6426$
7,20	62,20			2476	62,26	2632	2445	62,21	2443	+ 5
				2470	62,28	2629	2442	62,22	2439	+ 2
				2466	62,21	2628	2439	62,23	2440	+ 3
	62,25			2457	62,15	2627	2431	62,24	2436	− 1
	62,25			2460	62,28	2627	2434	62,26	2433	− 4
				2460	62,27	2627	2434	62,28	2434	− 3
				2453	62,20	2626	2428	62,29	2433	− 4
								Mittel:	2437	$i^2 = 5939$

gefallen sind als bei NO, rührt davon her, daß hier die zur Kompensation nötigen Ströme bedeutend größer sind, als dies bei NO der Fall ist. Die Spule erwärmt sich, der Widerstand verändert sich etwas zu schnell, und dies erschwert die Messungen. Aus den Daten ist zu entnehmen, daß das Verhältnis für die Curieschen Konstanten sich zu

$$\frac{C_{O_2}^{17^0}}{C_{O_2}^{-78,5}} = 1{,}000$$

ergibt.

In Fig. 4 ist das van Vleckse Resultat graphisch aufgezeichnet. Die gestrichelte Linie stellt den Verlauf dar, welcher sich bei Gültigkeit des Curieschen Gesetzes ergeben würde, wenn man den Punkt bei Zimmertemperatur mit der van Vleckschen Kurve zur Übereinstimmung bringt.

Tabelle 2. O_2.

a) Temperatur 17° C. Empfindlichkeit: 0,50 cm entsprechen 30 Einheiten der Stromstärke i_g.

Druck in cm Hg	Nullpunkt	t_w	t_m	i_g	NPK	I_g	i_k	NW	i	Δ
60,40	61,51			3325	61,50	2599	3326	61,53	3328	0
				3310	61,31	2598	3313	61,55	3327	− 1
				3307	61,30	2598	3310	61,57	3326	− 2
				3307	61,29	2598	3310	61,59	3328	0
	▸61,64			3323	61,55	2597	3327	61,61	3331	+ 3
	61,47			3333	61,54	2600	3333	61,47	3329	+ 1
				3317	61,30	2598	3320	61,47	3330	+ 2
	▸61,46	13,20	16,25	3314	61,24	2597	3318	61,46	3327	− 1
								Mittel:	3328	$i^2 = 11076$
50,20	61,25			3183	61,00	2600	3183	61,24	3197	+ 8
				3200	61,30	2599	3201	61,21	3196	+ 7
	▸61,18			3196	61,20	2599	3197	61,20	3197	+ 8
	61,18			3194	61,35	2600	3194	61,18	3190	+ 1
				3183	61,22	2599	3184	61,18	3182	− 7
				3183	61,19	2599	3184	61,18	3183	− 6
				3180	61,15	2599	3181	61,18	3183	− 6
	▸61,18	13,20	16,25	3176	61,13	2597	3180	61,18	3183	− 6
								Mittel:	3189	$i^2 = 10170$
40,80	61,41			3056	61,42	2602	3054	61,38	3052	− 10
				3041	61,25	2602	3039	61,36	3043	+ 1
				3036	61,20	2600	3036	61,34	3042	0
	▸61,30	13,25	16,25	3033	61,14	2600	3033	61,32	3040	− 2
	61,30			3042	61,31	2602	3040	61,30	3039	− 3
				3037	61,22	2601	3036	61,31	3040	− 2
				3034	61,19	2601	3033	61,31	3040	− 2
	▸61,32	13,25	16,25	3032	61,15	2600	3032	61,32	3042	0
								Mittel:	3042	$i^2 = 9254$
32,06	61,38			2897	61,27	2604	2893	61,39	2900	− 5
				2894	61,21	2603	2891	61,41	2903	− 2
				2892	61,20	2602	2890	61,42	2903	− 2
				2887	61,17	2600	2887	61,43	2903	− 2
				2884	61,10	2600	2884	61,45	2905	0
				2902	61,40	2600	2902	61,46	2906	+ 1
	▸61,47			2901	61,40	2599	2902	61,47	2906	+ 1
	61,47			2915	61,59	2602	2913	61,48	2909	+ 4
				2913	61,56	2601	2912	61,48	2907	+ 2
				2911	61,52	2601	2910	61,49	2908	+ 3
				2907	61,51	2600	2907	61,49	2906	+ 1
				2905	61,49	2600	2905	61,50	2906	+ 1
				2890	61,29	2600	2890	61,50	2903	− 2
	▸61,51	13,30	16,25	2889	61,27	2600	2889	61,51	2903	− 2
								Mittel:	2905	$i^2 = 8439$

b) Temperatur — 78,5° C. Empfindlichkeit: 0,30 cm entsprechen 20 Einheiten der Stromstärke i_g.

Druck in cm Hg	Nullpunkt	t_w	t_m	i_g	NPK	I_g	i_k	NW	i	Δ
32,00	61,50			3457	61,40	2601	3456	61,55	3466	+ 2
				3436	61,17	2600	3436	61,60	3465	+ 1
				3430	61,14	2600	3430	61,65	3464	0
				3425	61,10	2600	3425	61,70	3465	+ 1
	▸61,80			3444	61,50	2599	3445	61,75	3462	− 2
	61,53			3465	61,53	2600	3465	61,53	3465	+ 1
				3452	61,34	2600	3452	61,54	3465	+ 1
				3445	61,28	2599	3446	61,54	3463	− 1
	▸61,55	13,40	16,20	3441	61,21	2599	3442	61,55	3458	− 6
								Mittel:	3464	$i^2 = 11999$
23,80	61,48			3183	61,33	2604	3183	61,51	3195	+11
				3172	61,26	2603	3168	61,54	3187	+ 3
				3166	61,30	2602	3164	61,57	3182	− 2
				3161	61,25	2601	3160	61,60	3183	− 1
				3156	61,29	2600	3156	61,63	3179	− 5
	▸61,65			3152	61,30	2600	3152	61,66	3174	−10
	61,29			3186	61,38	2603	3182	61,33	3179	− 5
				3173	61,25	2603	3169	61,37	3177	− 7
	▸61,45			3171	61,21	2601	3170	61,41	3183	− 1
	61,48			3198	61,65	2601	3197	61,49	3186	+ 2
				3192	61,55	2601	3191	61,50	3188	+ 4
				3187	61,51	2600	3187	61,52	3188	+ 4
	▸61,54	13,40	16,20	3183	61,44	2600	3183	61,53	3189	+ 5
								Mittel:	3184	$i^2 = 10138$
12,70	61,31			2822	61,21	2606	2816	61,30	2822	− 4
				2816	61,04	2603	2813	61,28	2829	+ 3
				2813	61,00	2603	2810	61,26	2827	+ 1
				2835	61,32	2602	2833	61,24	2828	+ 2
	▸61,20	13,42	16,20	2833	61,31	2602	2831	61,22	2825	− 1
	61,18			2841	61,36	2604	2837	61,18	2825	− 1
				2837	61,30	2602	2835	61,17	2826	0
				2833	61,25	2602	2831	61,17	2826	0
				2832	61,22	2601	2831	61,16	2827	+ 1
	▸61,15			2830	61,21	2601	2829	61,16	2826	0
								Mittel:	2826	$i^2 = 7986$
3,60	61,15			2474	61,08	2607	2467	61,15	2472	− 5
				2472	61,05	2607	2465	61,14	2471	− 6
				2487	61,23	2605	2482	61,14	2476	− 1
				2486	61,20	2604	2482	61,14	2478	+ 1
	▸61,13			2484	61,18	2604	2480	61,13	2477	0
	61,13			2490	61,24	2606	2484	61,13	2477	0
				2488	61,21	2605	2483	61,13	2478	+ 1
				2487	61,18	2604	2483	61,12	2479	+ 2
				2485	61,15	2604	2481	61,11	2479	+ 2
				2484	61,14	2603	2481	61,11	2479	+ 2
	▸61,10			2483	61,13	2603	2480	61,11	2479	+ 2
								Mittel:	2477	$i^2 = 6136$

Man sieht, wie der gemessene Punkt bei — 78,5 auf die van Vleckschе Kurve zu liegen kommt.

Wir beabsichtigen, die Apparatur so auszubauen, daß auch bei einer tieferen Temperatur (Temperatur des siedenden N_2O) eine Messung vorgenommen werden kann.

Anmerkung bei der Korrektur: Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit erschien ein vorläufiger Bericht von Herrn Bitter (Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 1929), in welchem er ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit der scheinbaren Magnetonzahl von NO findet, in Übereinstimmung mit der van Vleckschen Theorie. Seine Messungen sind bei etwas höheren Temperaturen gemacht worden.

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Raum- und Flächengitterinterferenzen an Glimmer mit Elektronen.

Von **E. Rupp** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. August 1929.)

Die Flächengitterinterferenzen an Glimmerfolien der Dicke 10^{-5} cm haben ihre Ursache in thermischer Verwerfung der Basisebenen des Glimmers infolge der auftreffenden Elektronenenergie. An ein und derselben Folie erhält man mit geringen Elektronenströmen Raumgitterinterferenzen, mit großen Elektronenströmen Flächengitterinterferenzen.

Die Beugungserscheinungen beim Durchgang von Elektronenstrahlen durch dünne Folien gehören im allgemeinen dem Raumgitter des Kristallgefüges der Folie an. S. Kikuchi* ist es gelungen, in sehr schönen Aufnahmen Flächengitterinterferenzen bei Elektronendurchgang durch Glimmerfolien aufzufinden. Die Dicke der verwendeten Folien wird bei diesen Versuchen zu 10^{-5} cm angegeben. Es ist sehr auffallend, daß bei diesen Dicken, die doch einige Hundert Netzebenenabstände des Glimmers umfassen, Flächengitterinterferenzen auftreten können.

Zur Erklärung dieser Tatsache sind die im folgenden zu beschreibenden Versuche unternommen worden. Die Versuchsröhre ist ganz ähnlich wie die von Kikuchi, bzw. wie die von G. P. Thomson, nur wird zur Erzeugung der Elektronen eine Glühkathode und magnetische Homogenisierung der Strahlen benutzt. Die Glimmerblättchen wurden durch Abschuppen an einer größeren Glimmertafel erhalten.

Der Leitgedanke der Versuche war: Flächengitterinterferenzen einer Ebene senkrecht zum Strahl sind nur möglich, wenn die Netzebenenfolgen in Richtung des Strahles sehr stark gestört sind, so daß die einzelnen Basisebenen gegeneinander verworfen werden. Bei der leichten Spaltbarkeit des Glimmers in Richtung zur Basisfläche ist eine solche Verwerfung durch Wärmewirkung möglich. Hinzu kommt mechanische Knickung der dünnen Folie im Halter.

So entstand die Frage: Läßt sich die thermische Verwerfung der Basisflächen vermeiden? Dazu wurde eine dünne Glimmerfolie, die keine Interferenzfarben mehr erkennen ließ, mit Elektronen von 15000 Volt

* S. Kikuchi, Jap. Journ. Phys. **5**, 83, 1928. Siehe auch Referat von E. Rupp, Die Naturwissensch. **17**, 174, 1929.

durchschossen bei möglichst geringer Stromstärke. Der Elektronenstrom zwischen Glühdraht und Blende vor der Folie betrug 10^{-8} Amp. Die erhaltene Aufnahme (Belichtungszeit 12 Stunden) gibt Fig. 1a wieder. Man sieht zwei Beugungsringe, also Raumgitterinterferenzen an einer Folie, an der Kikuchi Flächengitterinterferenzen erhalten hatte. Der schwache Elektronenstrom von 10^{-8} Amp. hat offenbar die Glimmerfolie nicht so stark zu erhitzen vermocht, daß eine Verwerfung der Netzebenen parallel der Basisflächen stattfand. (In einem besonderen Versuch wurde durch magnetische Ablenkung festgestellt, daß die Beugungsringe wirklich Elektronen zukommen.)

Ist diese Erklärung richtig, so müssen Flächengitterinterferenzen an derselben Folie auftreten, sobald der Elektronenstrom genügend

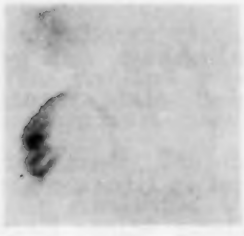


Fig. 1a.

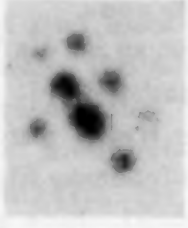


Fig. 1b.

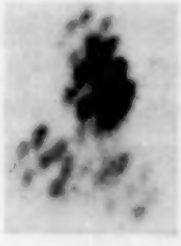


Fig. 2.

gesteigert wird. Dazu wurde nach der Aufnahme Fig. 1a sofort eine Aufnahme mit einem Elektronenstrom von 5 mA bei der gleichen Spannung von 15000 Volt in Gang gesetzt. Nach einer Belichtungszeit von 4 Min. wurde Fig. 1b erhalten. Man sieht sehr gut die Flächengitterinterferenzen der Basisfläche des Glimmers. Da der Elektronenstrahl nicht genau senkrecht zur Basisebene auftraf, liegen die Interferenzpunkte nicht auf regelmäßigen Rhomben.

An ein und derselben Folie erhält man also Raumgitter- und Flächengitterinterferenzen je nach der Stärke des Elektronenstromes. Ist der Strom groß genug, um thermische Verwerfungen in der Folie hervorzurufen, so erscheint an Stelle des Raumgitters das Flächengitter der Basisebenen des Glimmers

Flächengitterinterferenzen kann man selbst bei solchen Glimmerfolien erhalten, die im Licht noch Interferenzfarben zeigen. Ein Beispiel hierfür ist die eine Abbildung bei Kikuchi (Fig. 6 des Ref. in die „Naturwissensch."), wo im Durchstoßungspunkt des Elektronenstrahles Flächengitterinterferenzen zu sehen sind, während nach außen Interferenzringe, also Raumgitterinterferenzen, sich anschließen.

Mit sehr starken Elektronenströmen findet man an solchen Folien reine Flächengitterinterferenzen. Bei der Aufnahme (Fig. 2) fiel ein Elektronenstrom von 80 mA und 30000 Volt auf eine Glimmerfolie (Belichtungszeit 40 Sek.), die keilförmig auslief. Die Folie zeigte in ihren oberen Enden gerade keine Interferenzfarben mehr, unten hingegen sehr deutliche Farben. Die Aufnahme läßt über die ganze Folie hinweg Flächengitterinterferenzen erkennen, oben in Fig. 2 sind diese Interferenzen sehr deutlich, nach unten hingegen, wo die Folie dicker war, schwächer und verwaschener. Die Unschärfe und Ungleichmäßigkeit der Interferenzpunkte dürfte darin begründet sein, daß die dünne Glimmerfolie sich in dem starken Elektronenstrom verbogen hat. Es gelingt also an Glimmerfolien selbst von der Dicke 10^{-4} cm Flächengitterinterferenzen zu erhalten, wenn der Elektronenstrom so stark ist, daß eine thermische Verwerfung der Netzebenenabstände eintreten kann.

Ist die Folie noch dicker, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß geordnet liegende Basisebenen vorhanden sind, so groß, daß stets Raumgitterinterferenzen in Erscheinung treten werden.

Die Auswertung der Aufnahmen Fig. 1 und 2 ist in Übereinstimmung mit den Angaben von Kikuchi. Eine genaue Prüfung seiner Ergebnisse war nicht beabsichtigt.

Berlin-Reinickendorf, 15. Juli 1929.

Das sichtbare Nachleuchten des aktiven Stickstoffs*.

Von **G. Cario** in Göttingen und **J. Kaplan** in Los Angeles.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. August 1929.)

Aktivität und lange Lebensdauer des aktiven Stickstoffs beruhen bekanntlich auf der Dissoziation des Stickstoffes in Atome. Es wird das Spektrum des sichtbaren Nachleuchtens des aktiven Stickstoffs untersucht, um festzustellen, wie auf Kosten der bei der Rekombination von Stickstoffatomen zu Molekülen freiwerdenden Energie die Emission des Nachleuchtens zustande kommt. Es ergibt sich, daß die im Nachleuchten beobachteten Banden der ersten positiven Gruppe im sichtbaren Spektralgebiet von Stickstoffmolekülen emittiert werden, die zunächst im metastabilen Zustand ($A_0 = 8{,}2$ Volt) angeregt werden durch Stoß zweiter Art mit metastabilen Stickstoffatomen im ^2P- (3,56 Volt) und im ^2D- (2,37 Volt) Niveau zum B_{12}- und zum B_6-Niveau. Diese metastabilen Moleküle und Atome werden ständig auf Kosten der Rekombinationsenergie nachgeliefert.

Als aktiven Stickstoff pflegt man Stickstoff zu bezeichnen, der sich unter dem Einfluß einer elektrischen Entladung in eine nur kurzlebige Modifikation mit besonderen Eigenschaften verwandelt hat. Besonders charakteristisch für diese aktive Modifikation des Stickstoffs sind die chemische Aktivität und die Fähigkeit, ein intensives Nachleuchten zu entwickeln. Die Tatsache, daß sich dies Nachleuchten ungefähr bis zur Dauer einer halben Stunde verfolgen läßt, ließ vermuten, daß aktiver Stickstoff genau wie aktiver Wasserstoff atomarer Natur ist. Diese von Rayleigh schon gelegentlich geäußerte und von H. Sponer** neu begründete und weiter ausgebaute atomistische Hypothese über die Natur des aktiven Stickstoffs konnte kürzlich durch die Diffusionsversuche von Wrede*** absolut sichergestellt werden. Damit ist auch klar, daß die zur Anregung des Nachleuchtens erforderliche Energie durch die bei der Rekombination von Atomen freiwerdende Dissoziationswärme geliefert wird.

Das Ziel dieser Arbeit ist, die Vorgänge selbst, die zur Anregung des Nachleuchtens führen, mit Hilfe einer Deutung des Spektrums des nachleuchtenden Stickstoffs zu klären.

1. Die bisherige Deutung des Nachleuchtens im aktiven Stickstoff. Da eine Rekombination von Stickstoffatomen zu Molekülen nur im Dreierstoß möglich ist, nahm H. Sponer** an, daß bei

---

* Eine vorläufige Mitteilung über den Inhalt dieser Arbeit erschien im Vorjahr in der Nature **121**, 906, 1928. Ferner vorgetragen auf der Gauvereinstagung der D. Phys. Ges. in Göttingen am 17. Februar 1929.

** H. Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925.

*** E. Wrede, ebenda **54**, 53, 1929.

einem solchen Stoßprozeß die freiwerdende Dissoziationswärme zur Anregung des einen Moleküls verwandt wird ($N + N + N_2 = N_2' + N_2$). Ein solches angeregtes Molekül N_2' sollte dann unter Lichtemission in niedere Anregungs-Zustände zurückkehren und so das Nachleuchten erzeugen. Da die höchste Anregungsstufe der im Nachleuchten beobachteten Stickstoffbanden etwa 11,6 Volt über dem Grundzustand des Stickstoffmoleküls liegt, nahm H. Sponer an, daß die Dissoziationsarbeit ungefähr diesen Wert habe. Die Dissoziationsarbeit wurde dann durch Birge und Sponer aus der extrapolierten Lage der Konvergenzstellen der Stickstoffbanden auf etwa 11,7 Volt berechnet. Zufällig stimmte dieser Wert mit dem durch obige Deutung des Nachleuchtens erhaltenen gut überein. Damit schien diese Deutung der Entstehung des Nachleuchtens zunächst recht gut gesichert. Trotzdem ist diese einfache Hypothese über die Entstehung des Nachleuchtens heute nicht mehr aufrecht zu erhalten wegen einer Reihe grundlegender Bedenken.

2. Schwierigkeiten der alten Deutung des Nachleuchtens. In Gemischen von aktivem Stickstoff mit fremden Gasen oder Dämpfen können diese zwar ebenfalls angeregt werden, sei es durch Rekombination zweier Stickstoffatome an einem fremden Atom oder Molekül, oder sei es durch irgendwelche Stöße zweiter Art. Auffälligerweise lag aber die höchste erreichte Anregungsspannung stets erheblich unter 11,7 Volt und betrug nur in wenigen, nicht klar übersichtlichen Fällen etwa 9,5 Volt, sonst nur höchstens 8 bis 9 Volt. Ferner haben neuere Untersuchungen direkt ergeben, daß die Dissoziationsarbeit einen erheblich niedrigeren Wert haben muß. Neueren Arbeiten sind Werte von 9,8 bis 8,4 Volt* zu entnehmen. Damit wird die Anregung des Nachleuchtens in einem einzigen Stoßvorgang unter Ausnutzung der Rekombinationsenergie sicher unmöglich. Die Anregung der im Nachleuchtspektrum beobachtbaren Banden des Stickstoffs muß also, falls nicht mehrere Energieträger gleichzeitig wirken sollen, in Stufen erfolgen.

3. Die Mitwirkung metastabiler Moleküle. Es ist bekannt, daß der Zustand A des Stickstoffmoleküls (Fig. 1) metastabil ist. Ein Übergang eines Moleküls von diesem Niveau zum Grundzustand unter Strahlung, konnte bislang nicht beobachtet werden. Daß diese meta-

* E. Gaviola, Nature **122**, 313, 1928; G. Herzberg, ebenda S. 505, 1928; R. T. Birge und R. S. Mulliken, ebenda S. 842, 1928; R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 761, 1928; J. Kaplan, ebenda 1928, Juni; G. Herzberg, ZS. f. phys. Chem. (B) **4**, 223, 1929; L. A. Turner und E. W. Samson; erscheint demnächst in Phys. Rev. 1929.

stabilen Moleküle für die Entstehung des Nachleuchtens von Wichtigkeit sind, ergab eine Untersuchung von Kaplan*. Strutt hat gefunden, daß sich die Intensität des Nachleuchtens stark reduziert unter dem Einfluß einer schwachen Entladung, die man durch aktiven Stickstoff hindurchschickt. Kaplan konnte zeigen, daß in diesem Falle die vierte positive Gruppe des Stickstoffs (D-B) durch die schwache Entladung angeregt wird, was im nichtaktiven Stickstoff nur mit kräftiger Entladung möglich ist. Die Emission dieser Banden erfolgt also vermutlich durch Moleküle, die zunächst als metastabile im aktiven Stickstoff vorhanden waren und durch die schwache Entladung zum *D*-Niveau angeregt wurden. Vermutlich führt die Anregung metastabiler Moleküle durch die Entladung auch oft zur Ionisation, da nur etwa 2 Volt mehr Energie als zur Anregung des *D*-Niveaus erforderlich sind. Damit wird aber die Metastabilität des Moleküls aufgehoben. Das heißt also, die schwache Entladung vermindert die Zahl der metastabilen Moleküle und da bei diesem Experiment gleichzeitig die Intensität des Nachleuchtens abnimmt, schloß Kaplan, daß metastabile Moleküle wesentlich sind für die Entstehung des Nachleuchtens. Von Saha und Sur und auch von Birge wurde schon früher versucht, die Aktivität und die lange Lebensdauer auf die Wirkung metastabiler Moleküle zurückzuführen. Im Gegensatz zu diesen Hypothesen schreiben wir die lange Lebensdauer und die Energieaufspeicherung im aktiven Zustand ausschließlich dem atomaren Charakter des aktiven Stickstoffs zu. Die metastabilen Zustände können mit Rücksicht auf ihre

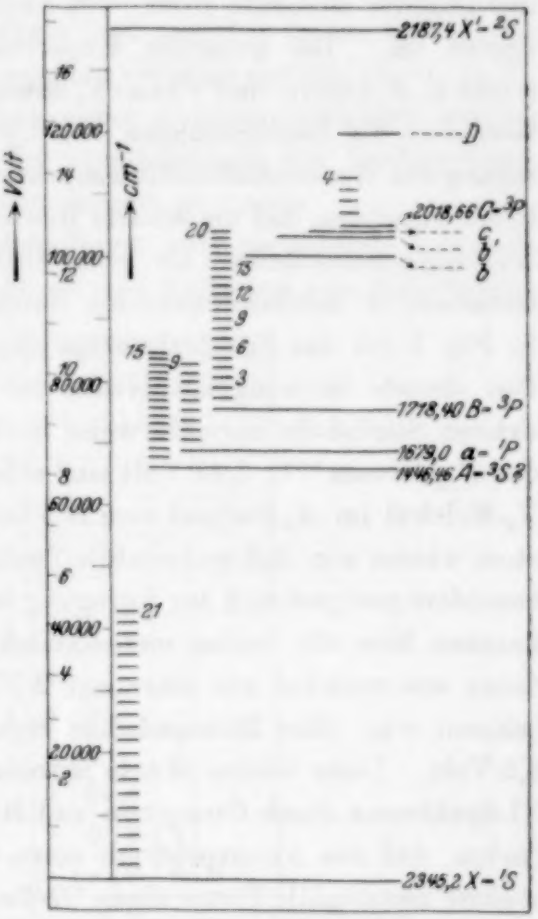


Fig. 1. Termschema des N_2 (nach Birge und Hopfield).

* J. Kaplan, Phys. Rev. **33**, 189, 1929.

kurze Lebensdauer nur Zwischenstadien sein, die beim Rekombinationsprozeß gebildet werden.

4. Neue Deutung des sichtbaren Nachleuchtens. Die gemeinsame Diskussion der Frage, inwiefern die Mitwirkung metastabiler Moleküle für die Entstehung des Nachleuchtens wichtig sei, führte uns auf den Gedanken, daß die selektive Emission von nur wenigen Banden der ersten positiven Gruppe ($B \rightarrow A$) im Nachleuchten als eine Anregung metastabiler Moleküle durch Stoß zweiter Art mit metastabilen Atomen zu deuten sei. Die gesamten Experimente über sensibisierte Fluoreszenz (siehe z. B. Cario und Franck, sowie Beutler und Josephy* und ganz besonders die Beobachtungen von Lyman und Witmer** über die Anregung des Wasserstoffvielliniensspektrums im Gemisch Argon–Wasserstoff) ließen vermuten, daß die scharfe Resonanzauswahl unter den verschiedenen Schwingungszuständen als eine Stoßresonanz bei der Anregung eines metastabilen Stickstoffmoleküls durch Stoß zweiter Art zu deuten sei. In Fig. 1 ist das Spektralschema des Stickstoffmoleküls wiedergegeben. Das oberste Schwingungsniveau, das im Spektrum des nachleuchtenden aktiven Stickstoffs normalerweise beobachtet (siehe z. B. Fig. 3) wird, ist das B_{12}-Niveau***. 3,47 Volt sind erforderlich um ein solches metastabiles N_2-Molekül im A_0-Zustand zum B_{12}-Zustand anzuregen. Vom Quecksilberatom wissen wir, daß metastabile Zustände dank ihrer langen Lebensdauer besonders geeignet sind zur Anregung sensibilisierter Fluoreszenz. In Frage kommen hier die beiden metastabilen Zustände des Stickstoffatoms, von denen uns zunächst nur einer mit 2,37 Volt Energie nach Hopfield**** bekannt war. Eine Extrapolation ergab für den anderen höheren Zustand 3,5 Volt. Diese beiden Werte wurden sehr bald durch die Analyse des NI-Spektrums durch Compton und Boyce† auf das beste bestätigt. Sie fanden, daß das Atomspektrum einen ^4S-Term als Grundzustand und als nächste metastabile Terme einen ^2D-Term mit 2,37 Volt und einen ^2P-Term mit 3,56 Volt hat. Die Energie dieses metastabilen Atoms im ^2P-Niveau reicht also gerade aus, um ein metastabiles Stickstoffmolekül zum B_{12}-Zustand anzuregen.

---

* G. Cario und J. Franck, ZS. f. Phys. **17**, 202, 1923; H. Beutler und B. Josephy, ebenda **53**, 747, 1929.

** E. E. Witmer, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 238, 1926.

*** Mit B_{12} ist das zwölfte Schwingungsniveau des B-Elektronniveaus gemeint.

**** J. J. Hopfield, Phys. Rev. **27**, 801, 1926.

† K. T. Compton und J. C. Boyce, Phys. Rev. **33**, 145, 1929.

5. Vorzüge der neuen Hypothese. Zu diskutieren ist nunmehr, inwiefern die Beobachtungen sich besser mit dieser neuen Auffassung über die Entstehung des Nachleuchtens gegenüber den früheren Ideen über das Nachleuchten erklären lassen. Zunächst gibt diese Auffassung keine Bestimmung der Dissoziationsarbeit des Stickstoffmoleküls. Gerade die Annahme einer hohen Dissoziationsarbeit von 11,7 Volt oder mehr brachte ja die Sponersche Hypothese neuerdings in Schwierigkeiten, da gezeigt werden konnte, daß Stickstoff schon mit 9,8 Volt oder weniger Energie* dissoziiert. Unsere Hypothese legt zunächst keinen bestimmten Wert für die Dissoziationsarbeit fest, sondern verlangt nur $D_{N_2} > A_0 - X_0$. In einer weiteren Arbeit** soll jedoch unter anderem diskutiert werden, inwieweit es möglich scheint, aus der Spektroskopie des Nachleuchtens Schlüsse auf den Wert der Dissoziationsarbeit zu ziehen.

Wie erwähnt, besitzt das Stickstoffatom zwei metastabile Zustände. Wenn unsere Annahme richtig ist, so ist das Auftreten von metastabilen

n / n'	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	10	5	1								
1	10		3	1							
2	6	8	1								
3	3	7	6	3	1						
4	1	4	7	2	3						
5	0	1	5	5	3	2					
6	+	+	2	5	3	2					
7		+	0	3	5	2					
8			+	0	3	5	0				
9				+	+	5	6				
10						1	5	4			
11						+	0	0	3		
12							+	0	4	0	

Fig. 2. N_2 — Erste positive Gruppe (nach McLennan und Ruedy).

Stickstoffatomen im unteren ^2D-Zustand im aktiven Stickstoff ebenfalls zu erwarten. Dann sollte das Spektrum des Nachleuchtens aber auch α-Banden zeigen, deren Anregung auf Zusammenstöße von ^2D-Atomen mit metastabilen Stickstoffmolekülen im A_0-Zustand zurückzuführen ist In den von Rayleigh veröffentlichten Aufnahmen des Nachleuchtens findet sich meist die Bande 6623 Å ($B_6 - A_3$) mit verstärkter Intensität.

* Siehe Abschnitt 2.

** G. Cario, ZS. f. Phys. erscheint demnächst.

Diese Erscheinung wurde von ihm einer selektiven Sensibilisierung der Platte zugeschrieben und nicht weiter beachtet. Diese Deutung erwies sich als unzutreffend. Die verstärkte Intensität ist vielmehr, wie wir auch durch visuelle Beobachtungen feststellten, eine Eigenschaft des Nachleuchtens. Die Energie zur Anregung dieser Banden beträgt 2,38 Volt, wenn wir wieder vom A_0-Niveau des metastabilen Moleküls ausgehen. Es kann also kaum zweifelhaft sein, daß auch die metastabilen Atome mit 2,37 Volt Energie bei der Anregung des Nachleuchtens mitwirken. Daß bei den übrigen α-Banden diese Intensitätsmaxima nicht merklich in Erscheinung treten, wird verständlich, wenn wir uns den Verlauf der Franck-Condon-Parabel ansehen (Fig. 2). Danach ist gerade der beobachtete Übergang $B_6 - A_3$ der wahrscheinlichste. Die Banden $B_6 - A_4$ und $B_6 - A_2$ sollten auch noch erscheinen, aber schwächer. Tatsächlich ist auch

Fig. 3a.

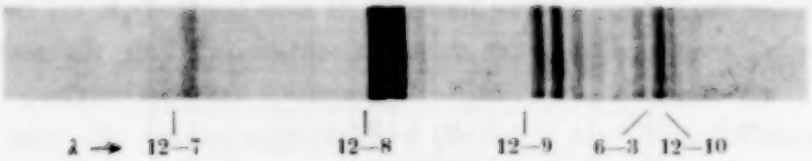


Fig. 3b.

$B_6 - A_2$ vorhanden (Fig. 3), hebt sich aber kaum als Intensitätsmaximum ab*. Unsere neue Hypothese über die Entstehung des Nachleuchtens ermöglicht also auch die Deutung bisher nicht beachteter Einzelheiten im Spektrum des nachleuchtenden aktiven Stickstoffs. Wir können jetzt die Entstehung des gesamten sichtbaren Spektrums (von den Spektren der etwaigen Beimengungen sowie dem nur gelegentlich beobachteten Auftreten der zweiten positiven Gruppe ($C - B$) sprechen wir hier nicht) deuten. Es wird emittiert von hoch angeregten Stickstoffmolekülen, die gebildet werden beim Zusammenstoß von metastabilen Molekülen im A_0-Zustand mit metastabilen Atomen im ^2P- und ^2D-Zustand. Eine Festlegung der noch unsicher bestimmten Dissoziationsarbeit ergibt diese

* Auf einigen Platten zeigte sich ferner auch die Bande 6788,6 A entsprechend $B_4 - A_1$ verstärkt. Eine Deutung für das verstärkte Auftreten dieser Bande versuchten wir zunächst nicht.

Hypothese nicht. Auch der nur gröber durch Elektonenstoß bestimmte Wert des A_0-Niveaus ($A_0 - X_0$) wird nicht sicherer festgelegt. Das nächste Ziel dieser Untersuchung war nun die Selektivität der Anregung noch sauberer im Spektrum nachzuweisen und damit die Mitwirkung metastabiler Atome noch sicherer zu bestätigen. Aus solchen Versuchen ergab sich außerdem noch ein zweiter Nachweis der metastabilen Atome im aktiven Stickstoff

6. Versuche zur Bestätigung der neuen Hypothese: Studium der Temperaturabhängigkeit des Nachleuchtens. a) Tiefe Temperatur. Es muß nämlich bei tiefer Temperatur, wo die kinetische Energie der Zusammenstöße die Anregungen nicht beeinflußt, die Selektivität der Anregung noch klarer zum Vorschein kommen.

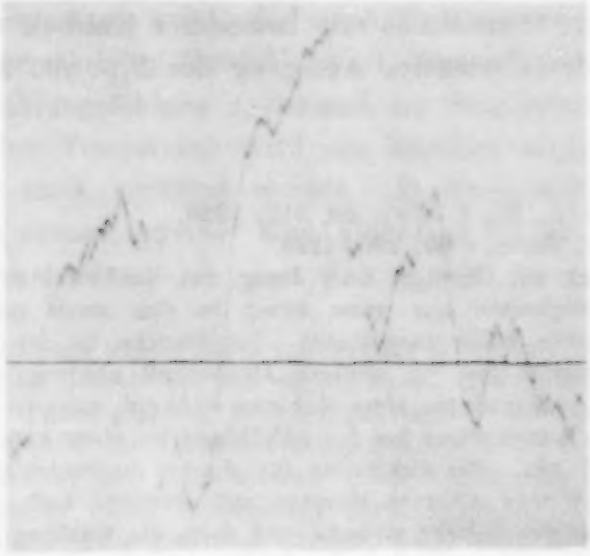


Fig. 4.

Daher wurde die Temperaturabhängigkeit des Nachleuchtens untersucht. Rayleigh hatte bei tiefer Temperatur einen Anstieg der Intensität des Nachleuchtens gefunden und eine gleichzeitige starke Abkürzung der Leuchtdauer. Unsere Versuche wurden im Gegensatz zu diesen Versuchen mit strömendem aktivem Stickstoff ausgeführt. Stickstoff aus einer Stickstoffbombe entnommen, durchströmte bei einem Druck von einigen Millimetern zunächst das Entladungsrohr, wo es durch eine starke kondensierte Entladung aktiviert wurde, und dann ein U-Rohr, das gekühlt werden konnte durch Eintauchen in ein Dewargefäß. Beobachtet wurde durch einen Schlitz in der Versilberung des Dewargefäßes. In Fig. 3b ist ein Spektrum

wiedergegeben, wie es bei etwa -85^{0} C erhalten wurde. Während bei Zimmertemperatur die $B_{11}-A_{8}$- oder die $B_{11}-A_{7}$-Bande als die intensivsten im Vergleich zu den benachbarten erscheinen, treten bei tieferer Temperatur die von B_{12} und B_{6} ausgehenden Banden als die intensivsten auf. Diese Violettverschiebung der Intensitätsverteilung hat unabhängig von uns schon Herzberg* beobachtet.

Auffällig ist auch, daß $B_{7}-A_{4}$ noch relativ stark auftritt, obwohl der Energie nach die Anregung dieser Bande bei tieferen Temperaturen recht unwahrscheinlich sein sollte. Ferner zeigt sich besonders klar die Bande 6671 Å, die dem Übergang $B_{12}-A_{10}$ entspricht. Aus der Photometerkurve (Fig. 4) ergibt sich, daß diese Bande im Nachleuchten durchaus das normale Aussehen der Stickstoffbanden zeigt. Eine Vermutung Kaplans**, daß diese Bande nur eine Kante zeigt, ist daher hinfällig. Bei tiefer Temperatur*** tritt also mit besonderer Klarheit die von unserer Hypothese geforderte selektive Anregung des B_{12}- und B_{6}-Schwingungszustandes auf.

---

* G. Herzberg, ZS. f. Phys. **49**, 512, 1928.

** J. Kaplan, Science **69**, 296, 1929.

*** Bei Kühlung mit flüssiger Luft drang das Nachleuchten auch bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten nur ganz wenig in den stark gekühlten Teil des Rohres ein. Es wurde völlig ausgelöscht. Die Strecke, in der das Nachleuchten von stärkster Intensität bis zur völligen Dunkelheit abklang, betrug stets nur wenige Zentimeter, während sie ohne Kühlung sich auf mehrere Meter ausdehnte. Ferner setzte diese Auslöschung bei der Abkühlung bei einer kritischen Temperatur ziemlich sprunghaft ein. Die Erklärung für diesen Auslöschungseffekt ergab der folgende Versuch: Wurde mehrere Minuten mit flüssiger Luft gekühlt, während aktiver Stickstoff in das U-Rohr strömte, und dann die Kühlung fortgenommen, so zeigte das Rohr ein weißes Kondensat. Ließen wir dieses nun auftauen, so verschwand es schon bei relativ niedriger Temperatur. Ließen wir gleichzeitig aktiven Stickstoff hindurchströmen, so wurde der entstehende Dampf bzw. das Gas zu äußerst intensivem grünem Nachleuchten angeregt. Das Spektrum war kontinuierlich und entsprach in seinem Aussehen ganz dem kontinuierlichen Spektrum, wie es mit den verschiedensten Anregungsmethoden in Gemischen von Sauerstoff und Stickstoff oder ihren Verbindungen vielfach beobachtet ist. Wurde das Kondensat an Luft aufgetaut, so zeigten sich braunrote Dämpfe und der Geruch salpetriger Säure. Es handelt sich also um leichter als NO kondensierbare Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff. Diese Schichten, die sich aus dem aktiven Stickstoff bei vermutlich -100 bis -130^{0} C kondensieren, bewirken höchst wahrscheinlich auch die Auslöschung des Nachleuchtens. Solche Schichten verhalten sich also gerade entgegengesetzt wie adsorbierte Sauerstoff-, Wasserdampf- oder Wasserstoffschichten und sorgen für äußerst schnelle Rekombination der gesamten N-Atome durch Wandkatalyse. Daß andererseits bei Anwendung reinen Stickstoffs das Nachleuchten auch bei der Temperatur der flüssigen Luft erhalten bleibt, konnte Rudy (Journ. Frankl. Inst. **202**, 376, 1926) zeigen.

b) Hohe Temperatur. Weiterhin wurde der Einfluß der Temperaturerhöhung auf das Nachleuchten untersucht. Hierbei zeigte sich ein zunächst überraschendes Resultat. Läßt man nachleuchtenden aktiven Stickstoff durch ein etwa 2 cm weites und 2 m langes Pyrexrohr strömen und erhitzt dieses Rohr mit einem Handgebläse an irgendeiner Stelle, so verschwindet das Nachleuchten an dieser Stelle fast vollkommen. Vor der erhitzten Stelle und dahinter leuchtet der aktive Stickstoff ganz wie sonst. D. h. der Stickstoff bleibt aktiv auch bei Durchgang durch die erhitzten Stellen, das Nachleuchten wird dagegen bei Erhitzen auf einige hundert Grad fast vollkommen zerstört*. Eine mögliche Deutung ergibt die Annahme, daß bei hohen Temperaturen die Lebensdauer oder die Zahl der metastabilen Moleküle und eventuell auch der metastabilen Atome kleiner ist.

Wie das Termschema zeigt, sind vermutlich nur wenige Zehntel Volt nötig, um ein metastabiles Molekül im A_0-Zustand durch Stoß in den benachbarten strahlungsfähigen a_0-Zustand des Singulettsystems zu überführen. Bei hoher Temperatur wird das häufiger eintreten und damit die Lebensdauer stark verkürzt werden. Dagegen werden metastabile Atome, wenn sie einmal angeregt sind, nicht rascher als bei tiefen Temperaturen zerstört werden.

---

* Diese Erscheinung wurde schon von Strutt (Proc. Roy. Soc. London (A) **85**, 225, 1911) beobachtet, jedoch von ihm und allen späteren Autoren nicht verwertet bzw. gedeutet. — Unter gleichen Bedingungen wurde der Sauerstoffgehalt des Stickstoffs gesteigert, so daß zunächst die β-Banden des NO, das blaue Nachleuchten und schließlich das kontinuierlich grüne Nachleuchten auftraten. Auch diese zeigen die gleiche lokale Auslöschung durch Erhitzen. Unter Bedingungen, wo das kontinuierliche grüne Leuchten auftritt, zeigt sich in der dunklen Zone kein Nachleuchten der D-Linien, was bei dem hohen Sauerstoffgehalt auf chemische Bindungen freier Natriumatome zurückgeführt werden mag. Für das Verständnis der Natur dieses kontinuierlichen Spektrums wird jedenfalls diese Beobachtung wichtig sein. Nach nicht veröffentlichten früheren Beobachtungen von Cario ließen sich im gereinigten Sauerstoff, der Nachleuchten zeigte, stets noch Stickstoffbanden nachweisen. Wirklich reiner Sauerstoff, der keinerlei Spuren von Stickstoffbanden in der Entladung aufwies, zeigte auch kein Nachleuchten. Es mag sein, daß Stickstoff zur katalytischen Vergiftung der Wände erforderlich ist, das Heizexperiment, die Experimente bei tiefer Temperatur, sprechen jedoch dafür, daß dieses Spektrum nicht wie Herzberg und Kaplan es annehmen, dem Sauerstoff zuzuordnen ist, sondern identisch ist mit dem früher berichteten kontinuierlichen Spektrum. Ein solches kontinuierliches Spektrum erhielten J. Zenneck und B. Strasser (Phys. ZS. **12**, 1201, 1911) in Entladungen durch NO und ähnliche Gase. Strutt erhielt außerdem dies Spektrum durch Chemilumineszenz im Gemisch von O_3 mit N_2O_3. Diese alten Beobachtungen lassen es ebenfalls zum mindesten zweifelhaft erscheinen, daß das kontinuierliche Spektrum, das in Gemischen von Sauerstoff und Stickstoff auftritt, ein Sauerstoffspektrum ist.

Sicher trägt auch die heiße Rohrwandung zur Vernichtung metastabiler Zustände bei, da sich auch bei Abkühlung des Rohres die vorher erhitzte Stelle noch eine Zeitlang an einer geringen Intensität des Nachleuchtens in diesem Teil erkennen ließ. Diese Erscheinung kann leicht durch eine Änderung der absorbierten Schichten, also des Wandeinflusses auf die aufprallenden metastabilen Atome oder Moleküle, gedeutet werden. Es mag an dieser Stelle auch auf ähnliche Beobachtungen von Worthing* und von Herzberg** hingewiesen werden, die beobachteten, daß die Dauer und Intensität des Nachleuchtens stets von der Beschaffenheit der umgebenden Wandungen abhängt. In verschiedenen Teilen ein und desselben Gefäßes kann also das Nachleuchten verschieden lange andauern. Diese Erscheinung ist zweifellos auch auf wechselnde Beschaffenheit der Wandoberflächen zurückzuführen. Die Tatsache, daß aktiver Stickstoff, auch wenn er kein sichtbares Nachleuchten aufweist, aktiv bleiben kann, zeigt also, daß eine einfache Hypothese, wie sie von Sponer vorgeschlagen wurde, zur Deutung nicht ausreicht. Die Aktivität der dunklen Modifikation zeigt auch der folgende Versuch.

Steigert man die Heizung hinreichend, so wird aus der Glaswand Natrium spurenweis frei und durch gelbes Leuchten im sonst dunklen Rohrinnern, d. h. Emission der *D*-Linien, sichtbar. Die dunkle Modifikation des aktiven Stickstoffs ist also noch fähig, Natrium anzuregen, jedoch werden im sichtbaren Spektrum nur die *D*-Linien beobachtet. Die gelbgrünen Linien bei 5682,9 und 5686,3 Å, die Okubo und Hamada*** unter normalen Bedingungen heller als die gelbe beobachten konnten, trat nicht auf, d. h. die zur Verfügung stehende Anregungsenergie betrug sicher weniger als 4,3 Volt. Es liegt nahe, diese Anregung des Natriums einem Stoß zweiter Art mit metastabilen Stickstoffatomen zuzuschreiben. Ähnliche Versuche mit Thallium im aktiven Stickstoff sind von Ruark, Foote, Rudnick und Chenault**** ausgeführt. Das Versuchsgefäß befand sich auf hoher Temperatur. Besonders häufig wurde ein Term mit 3,27 Volt Energie über dem Grundzustand ($^2P_1$) sowie ein Term mit 3,5 Volt Energie über dem metastabilen Zustand ($^2P_2$) unter diesen Bedingungen angeregt. Die von diesem Niveau ausgehenden Linien er-

---

* Herr Worthing hatte die Liebenswürdigkeit, mir ein derartiges Experiment in seinem Laboratorium zu zeigen.

** Herzberg, l. c.

*** J. Okubo und H. Hamada, Phil. Mag. **5**, 372, 1928.

**** A. E. Ruark, F. D. Foote, P. Rudnick und R. L. Chenault, Journ. Opt. Soc. Amer. **14**, 17, 1927.

schienen intensiv, während alle Linien, die etwas höhere Energie zur Anregung erforderten, wesentlich schwächer erschienen. Es liegt also auch hier die Vermutung nahe, daß die Anregung wieder durch Stoß zweiter Art mit metastabilen Stickstoffatomen erfolgt. Ein sicheres Urteil ergibt dabei der Vergleich mit dem Thalliumspektrum, wie es durch angeregte Quecksilberatome in sensibilisierter Fluoreszenz angeregt wird. Auch Mc Lennan und Ruedy haben diese Beobachtung bestätigen können, daß in beiden Fällen nur niedere Niveaus des Thalliumspektrums angeregt werden. Im Gegensatz zu diesem Resultat konnten wiederum Okubo und Hamada durch Hineinblasen eines Thalliumdampfstrahles in kalten aktiven Stickstoff das Thalliumspektrum mit großer Intensität bis zu hohen Seriengliedern anregen. Leider schließen unsere Versuche nicht direkt an die von Okubo und Hamada an, da letztere vermutlich sehr viel höhere Dampfdichten des Natriums und Thalliums anwendeten. Infolgedessen läßt sich nicht sicher übersehen, wie dort die Anregung hoher Serienglieder zu erklären ist. Nahe liegt natürlich die Annahme, daß metastabile Moleküle im Stoß zweiter Art die Metallatome anregen. Bei der hohen Konzentration von Metallatomen sind aber auch noch Chemilumineszenzprozesse denkbar. Somit wird durch diesen hier besprochenen Versuch zunächst nur die Mitwirkung von metastabilen Stickstoffatomen aufs neue bestätigt.

Die Versuche bei tiefen und hohen Temperaturen ergeben also eine Bestätigung unserer neuen Hypothese über die Entstehung des Nachleuchtens. Metastabile Moleküle werden angeregt durch Stoß zweiter Art mit metastabilen Atomen und kehren unter Emission der im Nachleuchten beobachteten Banden der ersten positiven Gruppe in die verschiedenen Schwingungszustände des metastabilen Niveaus zurück.

Damit ist die Entstehung des sichtbaren Nachleuchtens im wesentlichen geklärt. Zu untersuchen ist noch der ultrarote Teil des Nachleuchtspektrums und es wurde auch noch nicht geklärt, wie die metastabilen Zustände gebildet werden. Über diese Frage soll in einer weiteren Arbeit berichtet werden.

7. Zusammenfassung. Das bisherige Ergebnis läßt sich also dahin zusammenfassen: Der bisher bekannte Teil des Spektrums des nachleuchtenden aktiven Stickstoffs ist unter Beibehaltung der Sponerschen Hypothese, „aktiver Stickstoff ist atomarer Stickstoff", zu deuten als das Leuchten von N_2-Molekülen, die zunächst im metastabilen A_0-Zustand ($\sim$ 8,2 Volt) durch Stoß zweiter Art mit metastabilen Stickstoffatomen (2,37 und 3,56 Volt) zum B_0- bzw. B_{12}-Niveau angeregt wurden. Diese

metastabilen Zustände werden ständig neu gebildet auf Kosten der Energie, die bei der Rekombination von Stickstoffatomen zu Molekülen frei wird. In welcher Weise dieser Prozeß verläuft und ob nicht noch weitere denkbar sind, soll in einer weiteren Arbeit diskutiert werden.

Vorliegende Arbeit bringt die Ergebnisse unserer Zusammenarbeit im Palmer Physical Laboratory in Princeton N. J. (U. S. A.) im Frühjahr 1928. Herrn Prof. K. T. Compton, der uns die Mittel des Instituts großzügig zur Verfügung stellte, dem International Education Board und dem National Research Council, die unseren Aufenthalt in Princeton ermöglichten, danken wir aufs herzlichste.

Präzisionsmessungen in der *K*-Serie der Elemente Titan und Vanadium.

Von **Sten v. Friesen** in Uppsala.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Oktober 1929.)

Es wird eine Beschreibung gegeben eines von Professor Siegbahn konstruierten Tubusspektrometers, das für Hochvakuum bestimmt ist. Mit diesem Apparate wurden in der *K*-Serie des Titans und des Vanadiums die Linien α_2, α_1 und β_1 präzisionsgemessen. Mit einem Präzisionsvakuumspektrometer wurden die Linien $K\,\beta'$, β'', β_2 und β''' bestimmt.

Die vorliegende Arbeit ist mit einem Vakuumtubusspektrometer ausgeführt, das im Frühling 1928 von Professor Siegbahn konstruiert und

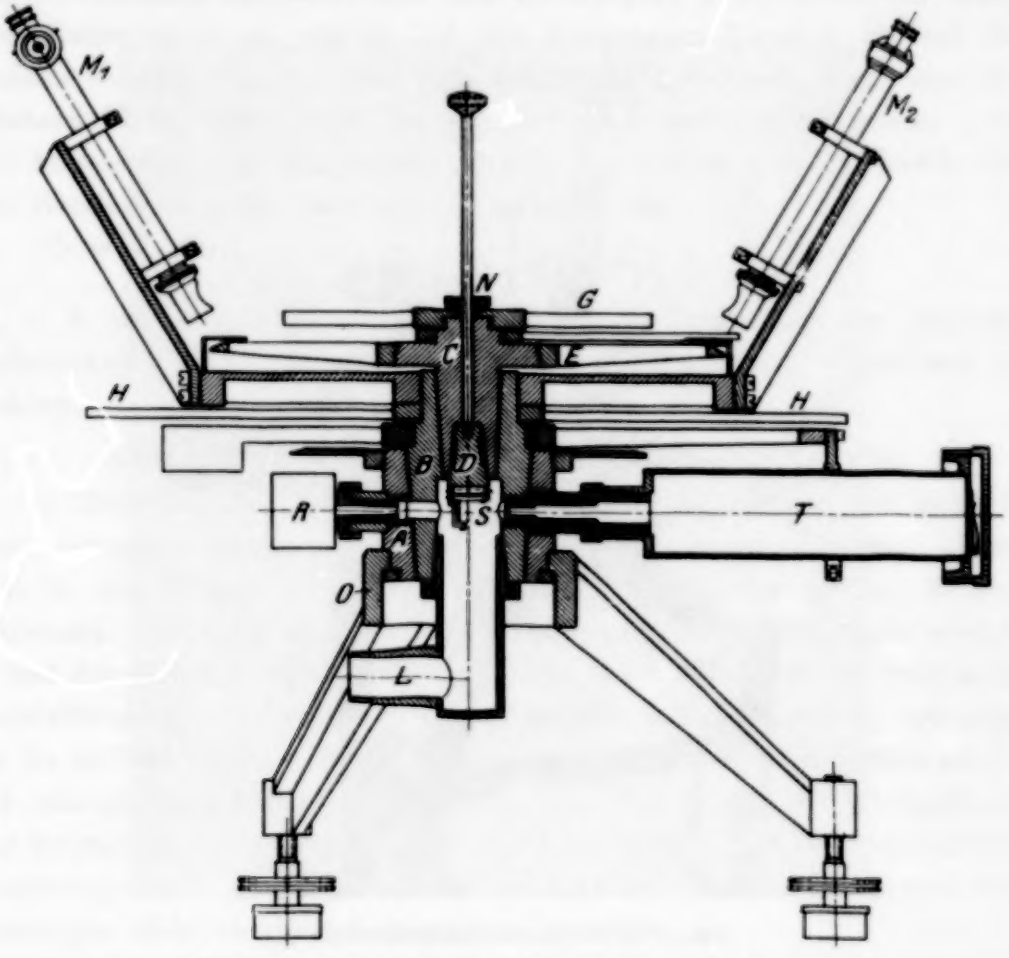


Fig. 1. Vertikalprojektion des Vakuumtubusspektrometers.

am hiesigen Institut gebaut wurde. Das Spektrometer ist von demselben Typus wie das Hochvakuumspektrometer für relative Messungen, das im

Jahre 1926 beschrieben wurde*. Das neue Instrument wurde aber für Präzisionsmessungen gebaut.

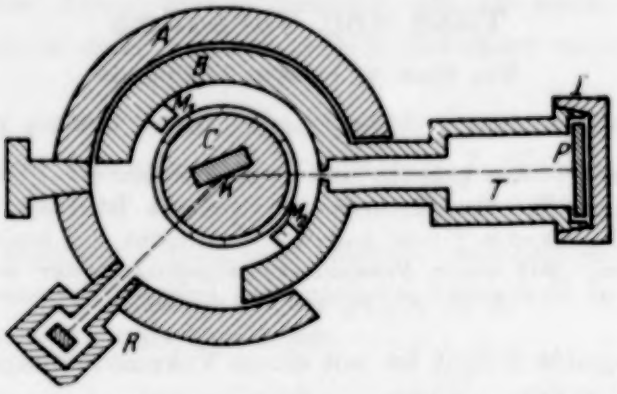


Fig. 2. Schematischer Durchschnitt des Vakuumtubusspektrometers.

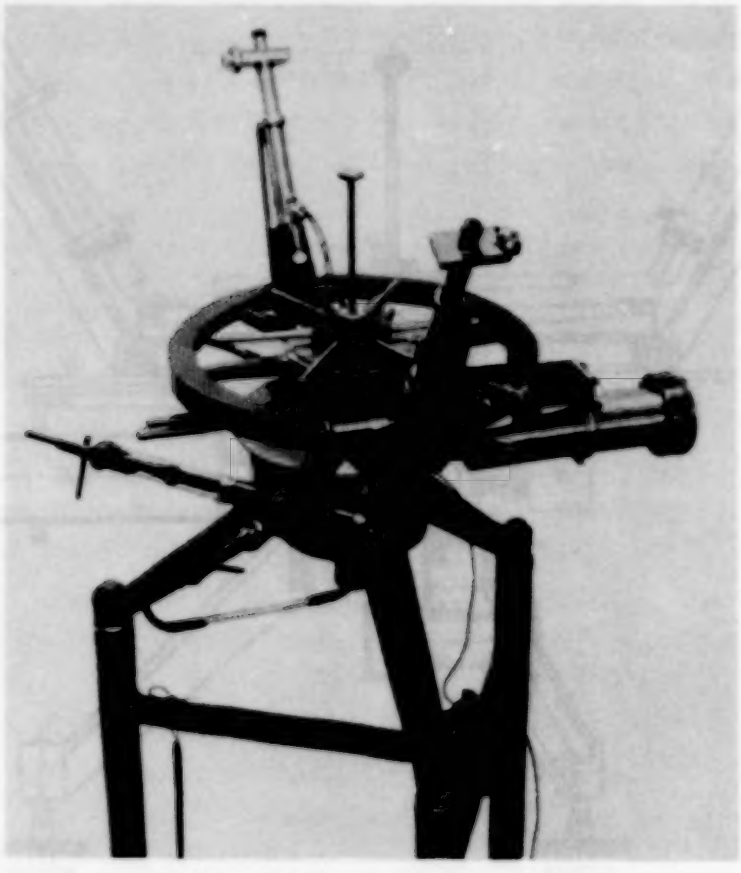


Fig. 3. Das Vakuumtubusspektrometer.

Die Konstruktion geht aus Fig. 1 und 2 hervor. Das Stativ *A* trägt die Metallröntgenröhre *R*. In dem Stativ dreht sich der große Konus *B*,

* M. Siegbahn und R. Thoraeus, Journ. Opt. Soc. Amer. **13**, 235, 1926.

der den Tubus T und die beiden Mikroskope M_1 und M_2 trägt. In B paßt der Konus C. Er trägt die Präzisionskreisteilung E und den Konus D mit dem Kristalltisch.

Die Meßmethode. Mit dem Kristall in der Lage 1 (Fig. 4) wird zuerst die Linie, die man zu vermessen wünscht, aufgenommen. Sie fällt bei a auf die Platte. Die Lage des Kristalls im Verhältnis zu der Platte wird auf der Präzisionskreisteilung genau abgelesen. Danach wird der Kristall in die Lage 2 gedreht. Sie wurde so gewählt, daß, wenn man nun eine Referenzlinie mit bekannter Wellenlänge aufnimmt, diese bei b 0,5 bis 1 mm von der früher aufgenommenen Linie auf die Platte fällt. Auch jetzt liest man die Lage des Kristalls ab. Der Abstand auf der Platte entspricht einem kleinen Winkel $\Delta\varphi$. Aus den Ablesungen auf der Kreisteilung berechnet man den Unterschied ψ zwischen den beiden Reflexionswinkeln φ_2 und φ_1 bei den Aufnahmen 2 und 1 bis auf den kleinen Winkel $\Delta\varphi$. Dieser läßt sich leicht berechnen, wenn man den Abstand Platte–Spalt und den Abstand zwischen a und b kennt. $\Delta\varphi$ soll hinzugefügt oder abgezogen werden, je nachdem man das zweite Mal den Kristall zu wenig oder zu viel gedreht hat.

Es wird also

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \psi \pm \Delta\varphi;$$

φ_2 z. B. ist von früheren Messungen her bekannt und der gesuchte Reflexionswinkel φ_1 läßt sich also nach obenstehender Gleichung berechnen.

Ausführliche Beschreibung des Spektrometers.

1. Der Kristallkonus (C, Fig. 1). Der Kristall ist am Kristalltisch, der auf dem Messingkonus D befestigt ist, festgeschraubt. Dieser paßt in den Konus C und wird an ihm mittels der Mutter N festgeklemmt. Wenn man N losmacht, kann man den Kristalltisch senken, so daß der Kristall zugänglich wird. An C ist außerdem die Präzisionskreisteilung E, die von dem Askaniawerke geliefert wurde, befestigt. Sie ist in Teile von je fünf Bogenminuten geteilt und wird mittels zweier Mikroskope, die mit Okularmikrometer versehen sind, auf 0,2″ abgelesen. Der Kristallkonus kann gegenüber den Mikroskopen mittels einer Schließanordnung verriegelt werden, welche aber bei den unten mitgeteilten Messungen nicht verwendet zu werden brauchte.

Auf dem Stahlkonus ist endlich der mit sechs Speichen versehene Griff G festgeschraubt. Der Konus C sowie die Konusse A und B sind auf der Schleifmaschine sehr sorgfältig geschliffen worden, um größtmögliche Konaxialität zu erreichen.

2. Der Kassettenkonus (*B*, Fig. 1). In diesem gehärteten Stahlkonus ist der Tubus *T* befestigt. Die Dichtung wird mittels eines Bleiringes erreicht. Der Tubus besteht aus zwei Teilen, dem im Konus festgeschraubten Teil, der den Spalt *S* trägt, und dem eigentlichen Tubus *T* mit dem Plattenhalter. Vor dem Plattenhalter sitzt eine Aluminiumfolie, die die Platte davor schützt, von gewöhnlichem Licht geschwärzt zu werden, und ein Fadenkreuz aus dünnem Wolframdraht.

Der äußere und innere Teil des Tubus sind mittels eines Messingkonus vereinigt und werden von einer Mutter zusammengeklemmt. Macht man diese los und entfernt den äußeren Teil des Tubus, so kann man den Spalt *S* drehen. Er ist nämlich an einem inneren Messingrohr befestigt, das im Tubushals frei drehbar angebracht ist. Das Rohr, und damit der Spalt, wird mittels zwei kleiner Schrauben am Ende des inneren Teiles des Tubus befestigt. Der Deckel der Kassette, der auf einem Konus auf dem äußersten Teil des Tubus sitzt, wurde aus Stahl verfertigt.

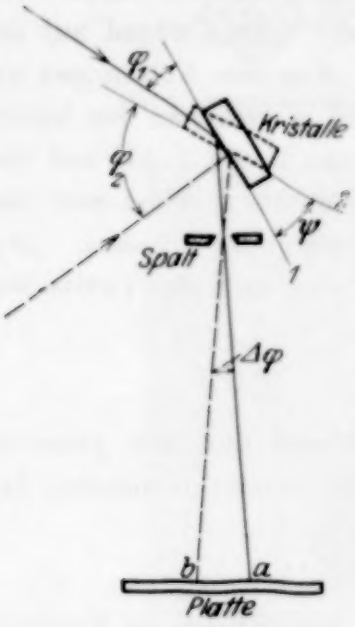


Fig. 4.

An der Seite des Konus *B* befindet sich eine Aussparung, 90° von der Peripherie umfassend, damit die Röntgenstrahlen den Kristall erreichen können (Fig. 1, 2 und 7).

An dem Kassettenkonus ist außerdem ein kräftiger ⊓-förmiger Balken befestigt. An jedem seiner Enden sitzt ein Balken vom ⊓-Querschnitt. Auf diesen beiden äußeren Balken sind die Mikroskope befestigt. Sie sind mit Okularmikrometern versehen, die Ablesungen auf 0,2″ gestatten. An den Mikroskopen sitzen zwei kleine elektrische Lampen zur Beleuchtung der Kreisteilung. Unter dem großen Mikroskopbalken befindet sich ein Griff *H*, mit dem man den Kassettenkonus drehen kann. In einen Ausschliff unten im Konus *B* paßt das mit einem Konus versehene Ende des Rohres *L*. *L* wird an *B* mittels einer Mutter festgeklemmt. Diese Art, *L* zu befestigen, ist deswegen verwendet worden, weil dadurch *B* gegen *L* frei gedreht werden kann. Denn *L* ist in seiner Lage fixiert durch das Tombakrohr, das sein freies Ende mit einer Siegbahnschen Molekularpumpe verbindet.

3. Das Gestell (*A*, Fig. 1). Dies besteht teils aus einem gußeisernen Fuß *O* und teils aus dem stählernen Teil *A*, in welchem der

Konus B gedreht wird. In A ist die Metallröntgenröhre R befestigt. Man hat zwei Möglichkeiten, die Röhre einzusetzen (Fig. 2), den Reflexionswinkeln von 0 bis 22,5° bzw. 22,5 bis 45° entsprechend. Auf dem Gestell befindet sich eine Kreisteilung k, die in je 20′ geteilt ist. Ein an B befestigter Zeiger gibt auf dieser Kreisteilung die Lage des Tubus an. In A wurde eine Aussparung für den inneren Teil des Tubus, 45° der Peripherie aufnehmend (Fig. 1, 2 und 7), hergestellt.

Die Einjustierung des Spektrometers.

1. Justierung der Mikroskope. Bei den Mikroskopablesungen wurden immer fünf benachbarte Teilstriche abgelesen und mit dem Mittelwert der fünf erhaltenen Winkel gerechnet. Wenn man nicht auf einen der Teilstriche, z. B. 23° 5′, sondern zwischen zwei Teilstriche, z. B. 23° 7,5′, einstellt, was oft notwendig ist, um den Abstand zwischen den Linien auf der Platte klein halten zu können, ohne daß verschiedene Linien einander verdecken, erhält man einen merklichen Fehler, wenn die Vergrößerung der Mikroskope nicht so bemessen wird, daß 1′ des Okularmikrometers genau 1′ der Kreisteilung entspricht. Dies wurde durch zweckmäßige Verschiebung teils des Objektivs gegen das Okular und teils des ganzen Mikroskops gegen die Kreisteilung erreicht.

2. Justierung des Spaltes. Der Abstand zwischen den Linien auf der Platte wird gewöhnlich auf etwa 0,5 mm eingestellt. Wenn der Spalt einen Winkel α^0 mit der Spektrometerachse bildet, erhält man, wenn man rechtwinklig gegen die Linien mißt, anstatt des wirklichen Abstandes x einen Abstand $x \cos \alpha$. Wenn $x = 0{,}5$ mm ist, findet man, daß $\alpha = 3{,}5^0$ sein muß, damit ein Fehler von 0,001 mm (0,6″ entsprechend) entstehen kann. Der Spalt wurde nach Augenmaß parallel mit einem vor ihm aufgehängten Faden gestellt, der am unteren Ende mit einem Bleigewicht versehen war. Die Neigung des Spaltes dürfte nach dieser Justierung wohl nicht größer als 1° sein.

3. Justierung des Kristalls. Die Schraubenmutter N wird losgemacht und man nimmt den kleinen Konus D mit dem Kristalltisch heraus. D wird in eine Messingfassung in der Mitte eines Eisengefäßes (Fig. 5) gebracht.

A. Einstellung der Kristallfläche parallel mit der Spektrometerachse. An die reflektierende Fläche klemmt man eine planparallele Glasplatte mittels einer Gummischnur fest. In einer Entfernung von 3 bis 4 m stellt man Fernrohr und Skale auf und betrachtet das Spiegelbild der Kreisteilung in der Glasplatte. Während dieser

Justierung ist das auf dem Bilde (Fig. 5) sichtbare vierarmige Mikroskopgestell nicht angebracht. Durch Drehen der vertikalen Schraube, die vorn auf dem Kristalltisch zu erkennen ist, erreicht man, daß der Skalenstrich, der auf dem Fadenkreuz des Fernrohrs jetzt zu sehen ist, dieselbe Lage behält, auch wenn man den Kristalltisch mit Hilfe des kleinen Griffs, der vorsichtig an den Kristalltisch angeklemmt wurde, 180° dreht.

B. Einstellung der Kristallfläche in die Spektrometerachse. Ein vierarmiges Stativ, Mikroskop und zwei kleine elektrische Glühlampen tragend, wird über das Eisengefäß gesetzt (Fig. 5). Durch

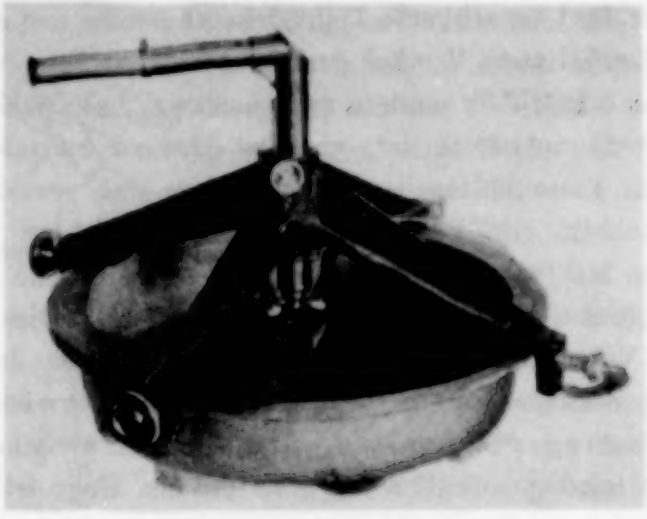


Fig. 5. Anordnung zur Einjustierung des Kristalls.

Drehen der beiden großen Schrauben in den Endpunkten der Arme bewirkt man, daß die Kristalloberfläche, wenn man den Kristall umdreht, während der ganzen Drehung ein und denselben Kreis mit dem Mittelpunkte im Fadenkreuz des Mikroskops berührt. Ist dies erreicht, so verschiebt man den Kristalltisch mittels einer horizontalen Schraube, die vorn an ihm wahrzunehmen ist, bis die Kristalloberfläche ins Fadenkreuz fällt.

Nun bringt man den Konus D mit dem Kristall an seinen Platz im Apparat und klemmt ihn mittels der Schraubenmutter N fest.

Diese Einjustierung genügt befriedigend. Wenn nämlich die Kristalloberfläche nicht in die Drehungsachse fällt, bewirkt dies bei einem Tubusspektrometer nur, daß verschiedene Teile des Kristalls zur Verwendung gelangen. Bei den Relativmessungen, die hier mitgeteilt werden, beläuft sich der Unterschied zwischen den Reflexionswinkeln höchstens auf 8°,

und die Verschiebung wird darum nur 0,0005 mm, wenn die Kristalloberfläche von der Spektrometerachse um 0,001 mm entfernt ist.

Bestimmung der Länge des Tubus. Die Tubuslänge wurde mit Hilfe einer Anordnung nach Fig. 6 bestimmt.

Der Fühlhebel A ist mit zwei Elfenbeinspitzen B und F versehen. Die Spitze F ist auf dem beweglichen Teil des Fühlhebels federnd angebracht und wird mit Hilfe der Schraube D festgeschraubt.

Man schraubt den Tubus von dem Apparat los und setzt in den Plattenhalter eine Messingplatte ein mit einer Erhöhung C auf der äußeren Seite gerade vor dem Fadenkreuz.

Man stellt den Fühlhebel so, wie Fig. 6 es zeigt, nachdem man F vollständig eingedrückt und festgemacht hat. Jetzt verschiebt man den beweglichen Arm, bis F sich wenige Millimeter von dem Spalt s entfernt

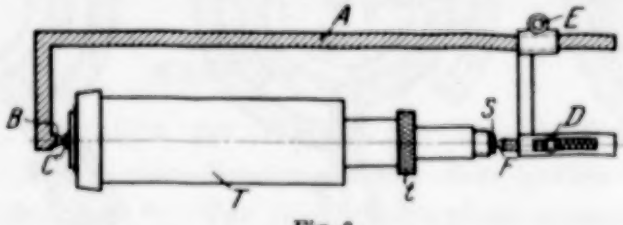


Fig. 6.

befindet. B soll hierbei an die Mitte von C angedrückt sein. Der Arm wird in dieser Lage mittels der Schraube E fixiert. Jetzt macht man die Schraube D los und läßt die Spitze F vorsichtig hervorgleiten, bis sie an die Mitte des Spaltes lehnt, und macht sie wieder fest.

Der Fühlhebel wird vorsichtig weggenommen und der Abstand B–F wird mittels einer Präzisionsschublehre ausgemessen (Fabrikat: Deckel auf 0,01 mm richtig).

Die Dicke der Messingplatte wurde mittels einer Mikrometerschraube bestimmt und der erhaltene Wert wurde von der Angabe der Schublehre subtrahiert.

Die Tubuslänge ergab sich zu 335,69 mm. Eine Änderung der Tubuslänge für verschiedene Mengen von Ramsayfett auf dem Konus zwischen den beiden Teilen des Tubus konnte bei vorgenommenen Versuchen nicht beobachtet werden.

Ausführung einer Präzisionsmessung. Die Kristalloberfläche wird nach Augenmaß mit der Tubusachse parallel gestellt und man liest die ungefähre Nullage α ab (Fig. 7). Der Plattenhalter ist in seiner Nullage β, wenn die Antikathode, die Spektrometerachse und der Tubus sich in gerader Linie befinden. Wenn die Röhre, so wie aus Fig. 2

hervorgeht, eingesetzt ist, ist die Nullage diejenige Lage, in welcher die Linie Antikathode–Achse mit der Verlängerung der Linie Spalt–Achse einen Winkel von 45° bilden. Diese Nullage wird auf der Kreisteilung k abgelesen.

Jetzt wird eine Probeaufnahme einer Röntgenlinie mit der bekannten Wellenlänge λ gemacht.

Aus der Braggschen Gleichung $n\lambda = 2d \sin \varphi$ wird der Reflexionswinkel φ_1 berechnet. Durch Addition des für die Nullage der Kristalle

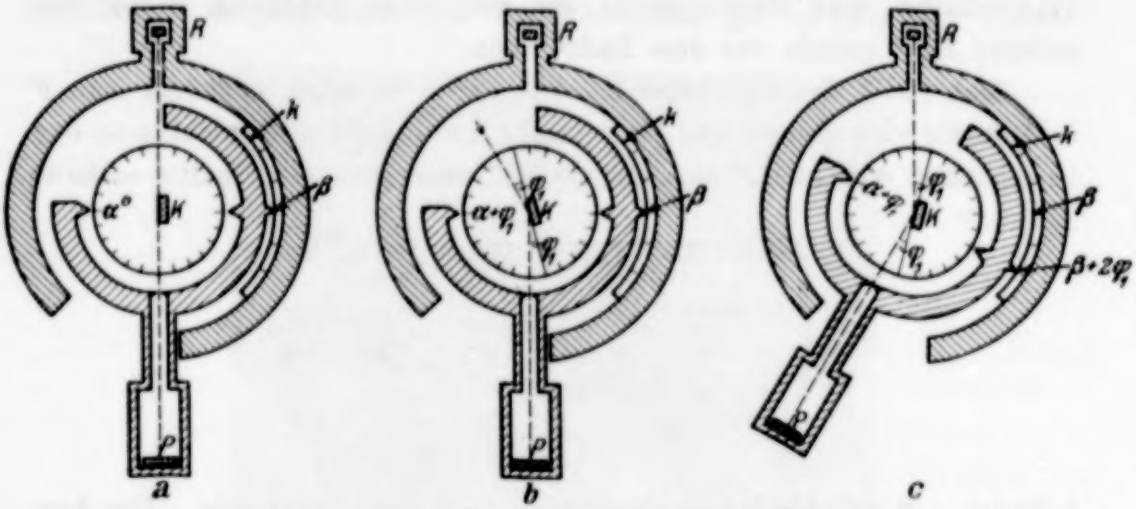


Fig. 7. Schematische Darstellung des Strahlenganges.

gefundenen Winkels α zu φ_1 erhält man den Winkel $(\alpha + \varphi_1)$, auf den man einstellen muß. Die Anfangslage ist a in Fig. 7. Nachdem der Kristall um den Winkel φ_1 gedreht worden ist, ist die Lage diejenige die aus Fig. 7 b hervorgeht. Die Einfalls- und Reflexionswinkel sind aber gleich, man muß daher die Röntgenröhre drehen, so daß die Strahlung so einfällt, wie der Pfeil Fig. 7 b zeigt. Diese Drehung beläuft sich natürlich auf $2\varphi_1$. Man dreht also bis an $2\varphi_1 + \beta$ der Kreisteilung k.

Da aber die Röntgenröhre in dem Gestell des Apparats befestigt ist, muß man das ganze Spektrometer gegen das Gestell drehen, wie aus Fig. 7 c hervorgeht. Jetzt wird exponiert und die Mikroskope werden abgelesen.

Wenn sich nun zeigen würde, daß die Linie nicht in die unmittelbare Nähe des Fadenkreuzes fällt, so berechnet man leicht einen besseren Wert für die Nullage des Kristalls. In derselben Weise wird bei der Aufnahme der zu bestimmenden Linie verfahren.

Wie schon oben erwähnt wurde, darf man nicht genau so viel drehen wie man berechnet hat, weil dann die beiden Linien sich überdecken würden.

Ich gebe jetzt einen Bericht über eine Präzisionsbestimmung der Wellenlängen der stärkeren Linien der *K*-Serie der Elemente 22 Titan und 23 Vanadium.

Bei den Bestimmungen kam für Titan ein Kalkspatkristall, der mit *Pk* 5 bezeichnet war, zur Verwendung, für Vanadium ein anderer mit der Bezeichnung *Pk* 3.

Zur Prüfung der Justierung des Apparats wurde vor den Titanbestimmungen eine Anzahl Aufnahmen von Cu $K\alpha_1$ rel. Fe $K\alpha_1$ ($\lambda = 1932{,}076$ X-E.), beide in erster Ordnung ausgeführt. Bezeichnen wir mit φ_{18} den auf 18° C reduzierten Reflexionswinkel, so ergeben die Bestimmungen für φ_{18}:

	14°	42′	4,4″
			3,5″
			4,6″
			3,8″
Mittel	14°	42′	4,1″

Dieser Winkel entspricht der Wellenlänge $\lambda = 1537{,}40$ X-E. Das Mittel aus den Präzisionsbestimmungen mit dem großen Tubusspektrometer ist 1537,396 X-E.*. Vor den Vanadiumbestimmungen wurde eine Bestimmung von Fe $K\alpha_1$ rel. Cu $K\alpha_1$ (beide in zweiter Ordnung) ausgeführt. Hierbei wurde ein Winkel φ_{18} von 39° 37′ 33,8″ gefunden, entsprechend $\lambda = 1932{,}05$ X-E. (Mittel 1932,076).

Sämtliche Glanzwinkel sind auf 18° C reduziert. Da der Ausdehnungskoeffizient des Kalkspats senkrecht zur Atomebene gleich 0,0000104 ist, wird der Korrektionswinkel $d\varphi$ für t° C in Bogensekunden ausgedrückt

$$d\varphi = 2{,}15\,(t - 18)\,\mathrm{tg}\,\varphi.$$

Die Temperatur wurde auf 0,1° C abgelesen mit einem Thermometer, das auf dem Tubus angebracht war. Die Temperatur wurde zwei- bis dreimal während des Exponierens einer Linie bestimmt. Die gesuchte Linie und die Referenzlinie wurden unabhängig korrigiert.

Als Referenzlinie wurde Cu $K\alpha_1$ in zweiter Ordnung benutzt. Die Expositionsdauer betrug für Kupfer bei 16 kV und 12,5 mA 15 bis 20 Minuten, für Titan und Vanadium 4 bis 6 Minuten.

Bei den Bestimmungen für Titan wurde teils metallisches Titan und teils Titaneisen mit 25 % Titan auf der Antikathode benutzt. Bei den Vanadiumbestimmungen kam metallisches Vanadium zur Verwendung.

* M. Siegbahn, K. Svenska Vet. Akad.: Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **21 A**, Nr. 21, 1929.

Tabelle 1. Titan $K\alpha_1$ rel. Cu $K\alpha_1$ in zweiter Ordnung.

Platte Nr.	Referenzlinie		Differenz			Gesuchte Linie		
	t_1	φ_1	ψ	a	$\Delta\varphi$	φ_t	t	φ_{18}
vF 1	19,1°	30° 29′ 49,7″	3° 29′ 52,0″	0,4451	4′ 33,5″	26° 55′ 24,2″	18,9°	26° 55′ 25,2″
2	19,1	30 29 49,7	3 30 0,1	0,4343	4 26,9	26 55 22,7	19,4	26 55 24,3
5	17,5	30 29 51,7	3 30 0,9	0,4311	4 24,9	26 55 25,9	17,7	26 55 25,6
7	17,5	30 29 51,7	3 29 59,0	0,4343	4 26,9	26 55 25,8	17,2	26 55 24,9
8	17,7	30 29 51,5	3 29 58,4	0,4313	4 25,0	26 55 28,1	18,0	26 55 28,1
9	18,4	30 29 50,6	3 29 57,9	0,4390	4 29,7	26 55 22,4	18,1	26 55 22,1
							Mittel:	26° 55′ 25,0″

Tabelle 2. Titan $K\beta_1$ rel. Cu $K\alpha_1$ in zweiter Ordnung.

Platte Nr.	Referenzlinie		Differenz			Gesuchte Linie		
	t_1	φ_1	ψ	a	$\Delta\varphi$	φ_t	t	φ_{18}
vF 10	19,2°	30° 29′ 49,6″	5° 57′ 44,1″	0,4051	4′ 8,9″	24° 27′ 56,6″	18,4°	24° 27′ 57,0″
11	19,1	30 29 49,7	5 57 42,8	0,4122	4 13,3	24 27 53,6	19,3	24 27 55,0
12	17,0	30 29 52,4	6 4 34,9	— 0,2569	2 37,9	24 27 55,4	17,1	24 27 54,4
13	17,7	30 29 51,5	6 4 36,6	— 0,2591	2 39,2	24 27 54,1	17,2	24 27 53,2
							Mittel:	24° 27′ 54,9″

Tabelle 3. Titan $K\alpha_1$ rel. Cu $K\alpha_1$ in zweiter Ordnung (Titaneisen).

Platte Nr.	Referenzlinie		Differenz			Gesuchte Linie		
	t_1	φ_1	ψ	a	$\Delta\varphi$	φ_t	t	φ_{18}
vF 14	19,3°	30° 29′ 49,5″	3° 29′ 59,7″	0,4382	4′ 29,3″	26° 55′ 20,5″	18,2°	26° 55′ 20,7″
15	18,2	30 29 49,9	3 29 58,8	0,4388	4 29,6	26 55 21,5	18,4	26 55 21,9
16	17,0	30 29 52,4	3 29 59,2	0,4384	4 29,4	26 55 23,8	16,7	26 55 22,4
17	17,8	30 29 51,3	3 29 59,2	0,4394	4 30,0	26 55 22,1	18,3	26 55 22,4
							Mittel:	26° 55′ 21,8″

Die zu prüfenden Substanzen wurden pulverisiert auf die kupferne Antikathode gebracht, deren Oberfläche mit einem Messer geritzt worden war.

Die Platten wurden in einem Komparator vermessen. Jeder a-Wert in den Tabellen ist ein Mittel aus vier verschiedenen Mittelwerten, jeder aus fünf Einzelbeobachtungen berechnet. Der Fehler eines solchen a-Werts ist wohl kaum größer als 0,002 mm, was 0,03 X-E. entspricht.

α_2 wurde relativ zu α_1 bestimmt.

Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind in Tabelle 1 bis 10 zusammengestellt. Die Buchstaben haben folgende Bedeutung:

t_1 die Temperatur bei der Aufnahme der Referenzlinie;
φ_1 der auf die Temperatur t_1 reduzierte Glanzwinkel der Referenzlinie;
ψ Differenz der Skalenablesungen der beiden Linien;
a der auf der Platte erhaltene Linienabstand in Millimetern;
$\Delta\varphi$ der a entsprechende Winkel;
t die Temperatur bei der Aufnahme der gesuchten Linie;
$\varphi_t = \varphi_1 - \psi - \Delta\varphi$ der Glanzwinkel der gesuchten Linie bei t^0;
φ_{18} der auf 18° C reduzierte Reflexionswinkel für diese Linie.

Tabelle 4. Ti $K\alpha_2$ rel. α_1 (Titan).

Platte Nr.	Abstand $K\alpha_1 - \alpha_2$ mm
$v\,F$ 1	0,2196
2	0,2204
5	0,2195
7	0,2188
8	0,2202
9	0,2199
Mittel:	0,2197
	= 3,536 X-E.

Tabelle 5.

Ti $K\alpha_2$ rel. α_1 (Titaneisen).

Platte Nr.	Abstand $K\alpha_1 - \alpha_2$ mm
$v\,F$ 14	0,2189
15	0,2198
16	0,2200
17	0,2195
Mittel:	0,2196
	= 3,534 X-E.

Tabelle 6.

Ergebnisse.

Stoff	Linie	φ_{18}	λ X-E.
Titan . .	$K\alpha_1$	26° 55′ 25,0″	2743,11
	α_2	—	2746,65
	β_1	24 27 54,9	2508,90
Titaneisen	$K\alpha_1$	26 55 21,8	2743,01
	α_2	—	2746,54

Tabelle 7. Vanadium $K\alpha_1$ rel. Cu $K\alpha_1$ in zweiter Ordnung.

Platte	Referenzlinie		Differenz			Gesuchte Linie		
Nr.	t_1	φ_1	ψ	a	$\Delta\varphi$	φ_t	t	φ_{18}
vF 52	17,3°	30° 29′ 52,0″	5° 59′ 59,5″	0,8328	8′31,7″	24° 21′ 20,8′	17,0°	24° 21′ 19,8″
53	18,8	30 29 50,1	5 59 58,4	0,8254	8 27,2	24 21 24,5	19,0	24 21 25,5
54	16,3	30 29 53,2	6 0 3,4	0,8189	8 23,2	24 21 26,6	16,0	24 21 24,6
55	16,2	30 29 53,4	6 0 1,0	0,8271	8 28,2	24 21 24,2	16,3	24 21 22,5
							Mittel:	24° 21′ 23,1″

Tabelle 8. Vanadium $K\beta_1$ rel. Cu $K\alpha_1$ in zweiter Ordnung.

Platte	Referenzlinie		Differenz			Gesuchte Linie		
Nr.	t_1	φ_1	ψ	a	$\Delta\varphi$	φ_t	t	φ_{18}
vF 57	17,5°	30° 29′ 51,7″	8° 14′ 57,3″	0,8342	8′32,6″	22° 6′ 21,8″	18,0°	22° 6′ 21,8″
58	19,1	30 29 49,7	8 14 51,5	0,8405	8 36,4	22 6 21,8	19,3	22 6 22,7
59	18,0	30 29 51,1	8 14 56,9	0,8342	8 32,6	22 6 21,6	18,0	22 6 21,6
							Mittel:	22° 6′ 22,0″

Tabelle 9. Va $K\alpha_2$ rel. α_1

Platte	Abstand $K\alpha_1 - \alpha_2$
vF 52	0,2304 mm
53	0,2309
54	0,2303
55	0,2306
Mittel:	0,2306
	= 3,791 X-E.

Tabelle 10. Ergebnisse.

Linie	φ_{18}	λ X-E.
$K\alpha_1$	24° 21′ 23,1″	2498,42
α_2	—	2502,21
β_1	22 6 22,0	2279,79

Bei der Berechnung der Wellenlänge λ ist als Gitterkonstante bei 18° C in erster Ordnung der Wert $d_1 = 3029{,}040$ X-E. ($\log 2\,d_1 = 3{,}782\,334\,7$) benutzt. In zweiter Ordnung ist mit dem für die Abweichung vom Braggschen Gesetz korrigierten Wert $\log d_2 = 3{,}782\,3784$ gerechnet. Bei der Berechnung von v/R ist für die Rydbergsche Konstante der Wert $\log R = 5{,}040\,3531$ benutzt.

Die Wellenlängendifferenz zwischen den $K\alpha_1$-Linien für reines Titan und Titaneisen deutet vielleicht darauf, daß hier wirklich bei Titaneisen eine Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen vorliegt. Ich möchte aber nicht mit Bestimmtheit behaupten, daß sie ganz außerhalb der Grenzen der Versuchsfehler liegt. Ich halte es darum am richtigsten, in der zusammenfassenden Tabelle 12 als Wert der Wellenläge für Ti $K\alpha_1$ den Wert anzugeben, der mit dem reinen Element auf der Antikathode erhalten wurde.

Bestimmung der Wellenlängen der Linien $K\beta'$, β'', β_2 und β''' für Titan und Vanadium. Diese Messungen wurden relativ β_1

mit Hilfe eines Präzisionsvakuumspektrometers vorgenommen. Die Spannung betrug 18 kV, die Stromstärke 18 mA und die Expositionsdauer 2,5 Stunden. Der Kristall war ein Kalkspatkristall. Der Radius des Spektrometers betrug 182,76 mm. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 mitgeteilt.

Tabelle 11.

Linie	Titan (3 Platten)			Vanadium (2 Platten)		
	a mm	$\Delta\lambda$ X-E.	λ X-E.	a mm	$\Delta\lambda$ X-E.	λ X-E.
$K\beta'$	— 0,584	8,81	2517,7 *	— 0,552	8,48	2288,3 *
β''	0,501	7,56	2501,3	0,416	6,39	2273,4
β_2	1,021	15,41	2493,49	0,907	13,53	2265,86
β'''	1,691	25,54	2483,4	1,455	22,36	2257,4

Tabelle 12 gibt eine Zusammenstellung der Resultate.

Tabelle 12.

Linie	Titan			Vanadium		
	λ X-E.	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$	λ X-E.	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
$K\alpha_2$	2746,65	331,775	18,2147	2502,21	364,186	19,0837
α_1	2743,11	332,203	18,2264	2498,42	364,738	19,0981
β'	2517,7	361,95	19,025	2288,3	398,23	19,956
β_1	2508,90	363,215	19,0582	2279,79	399,717	19,9939
β''	2501,3	364,32	19,087	2273,4	400,84	20,021
β_2	2493,49	365,460	19,1170	2265,86	402,174	20,0543
β'''	2483,4	366,94	19,156	2257,4	403,68	20,092

Meinem hochgeehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. M. Siegbahn, bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die ausgezeichnete Apparatur, die er mir zur Verfügung stellte, zu großem Dank verpflichtet.

Uppsala, Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1929.

* β' ist eine Verbreiterung der β_1-Linie, die bei der angegebenen Wellenlänge endet.

Über quantenmechanische Energieübertragung zwischen atomaren Systemen.

Von **J. Frenkel** in Leningrad.

(Eingegangen am 26. September 1929.)

§ 1. Es wird die Kallmann-Londonsche Theorie der Stoßvorgänge kritisch betrachtet und durch eine strengere ersetzt, die der Born-Diracschen Behandlung dieses Problems entspricht. § 2. Die von Kallmann und London versuchte Quantenumformung der Lorentzschen Stoßdämpfungstheorie wird abgelehnt und durch eine richtige, obwohl grob approximative Umgestaltung ersetzt. Zum Schluß (§ 3) sind einige Schwierigkeiten diskutiert, auf die man bei der Betrachtung nicht konservativer Übergänge stößt.

§ 1. Wirkungsquerschnitt für Zusammenstöße zwischen zwei Atomen. In einer unter demselben Titel erschienenen Arbeit* haben H. Kallmann und F. London versucht, die anomal großen Wirkungsquerschnitte solcher Atome zu erklären, die ungefähr gleiche Energiestufen haben. Ihre Behandlung dieses Problems scheint mir aber unbefriedigend zu sein. Erstens haben sie bei der Betrachtung des Stoßvorgangs die kinetische Energie der Atome nicht explizite berücksichtigt. Zweitens haben sie den Wirkungsquerschnitt gemäß der Formel

$$q = \int_0^\infty p(R) \cdot 2\pi R\, dR \tag{1}$$

bestimmt, wo R den Stoßabstand und $p(R)$ die Wahrscheinlichkeit des betrachteten Quantenüberganges für den festen Abstand R bedeutet. Nach Kallmann und London sollte q als Funktion der „Resonanzunschärfe", d. h. der Energiedifferenz σ der beiden Quantenzustände (ohne Berücksichtigung der kinetischen Energie) darstellbar sein.

Die Formel (1) sollte auch in dem Falle gültig bleiben (selbstverständlich mit einem passend gewählten Wahrscheinlichkeitskoeffizienten p), wenn man das eine der beiden Atome durch ein freies Elektron oder ein α-Teilchen ersetzen würde. Der Wirkungsquerschnitt läßt sich aber in diesem Falle bei Berücksichtigung der kinetischen Energie gemäß der bekannten Stoßtheorie von Born und Dirac** nach der Formel

$$q = \frac{8\pi^3}{h^4} M^2 \frac{v_1}{v_0} \int_0^\pi W^2 \sin\theta\, d\theta \tag{2}$$

* ZS. f. phys. Chemie (B) **2**, 207, 1929.

** Vgl. die Darstellung bei G. Wentzel, Phys. ZS. **29**, 321, 1928.

berechnen. Es bedeuten hier M die effektive Masse der beiden Teilchen $\left(\frac{1}{M} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)$, v_0 und v_1 den Anfangs- und Endwert der relativen Geschwindigkeit, und W das Matrixelement der Störungs- (d. h. Wechselwirkungs-) Energie für den betrachteten Quantenübergang. Die Integration bezieht sich auf alle Werte des Ablenkungswinkels θ des stoßenden Teilchens (Elektrons). Die „Resonanzunschärfe" im oben angeführten Sinne, d. h. die Energiedifferenz $\sigma = E_1 - E_0$ zwischen dem Anfangs- und Endzustand des Atoms ist genau kompensiert durch die Änderung der kinetischen Energie beim Zusammenstoß:

$$\sigma = \tfrac{1}{2} M (v_0^2 - v_1^2),$$

so daß man bei Berücksichtigung der kinetischen Energie eine exakte Resonanz zwischen dem Anfangs- und Endzustand hat*.

Diese Zustände lassen sich nach der Schrödingerschen Theorie durch zwei Wellenfunktionen von der Gestalt

$$\psi_0(\mathfrak{r})\, e^{i\,\mathfrak{k}_0 \cdot \mathfrak{R}} \text{ bzw. } \psi_1(\mathfrak{r})\, e^{i\,\mathfrak{k}_1 \cdot \mathfrak{R}}$$

charakterisieren, wobei der erste Faktor sich auf das betrachtete Atom bezieht ($\mathfrak{r}$ bedeutet die Gesamtheit der Koordinaten der gebundenen Elektronen) und das zweite auf das stoßende Teilchen. Die Vektoren $\mathfrak{k}_0$ und $\mathfrak{k}_1$ bestimmen die (relative) Geschwindigkeit des letzteren nach Richtung und Größe gemäß den Formeln

$$k_0 = \frac{2\pi}{h} M v_0, \qquad k_1 = \frac{2\pi}{h} M v_1.$$

Das Matrixelement W drückt sich durch die Formel

$$W = \iint U \psi_0 \psi_1^* e^{i(\mathfrak{k}_1 - \mathfrak{k}_0)\cdot \mathfrak{R}}\, d\tau\, dV \tag{3}$$

aus, wo U die gegenseitige potentielle Energie der beiden Teilchen bedeutet und $d\tau$, dV die Volumenelemente des entsprechenden Konfigurationsraumes.

Die Funktion

$$\overline{U}(R) = \int U \psi_0 \psi_1^*\, d\tau \tag{3a}$$

entspricht der von Kallmann und London mit $W_{12}(R)$ bezeichneten Wechselwirkungsenergie für den betrachteten Quantenübergang. Um die exakte Matrixgröße, welche diesen Übergang charakterisiert, zu erhalten, müssen wir noch $\overline{U}(R)$ mit $e^{i(\mathfrak{k}_1 - \mathfrak{k}_0)\cdot \mathfrak{R}}$ multiplizieren und nach den Koordinaten des stoßenden Teilchens integrieren.

---

* Abgesehen selbstverständlich von derjenigen Unschärfe, die von dem kontinuierlichen Charakter des Energiespektrums abhängt.

Setzt man zur Abkürzung

$$\mathfrak{k}_1 - \mathfrak{k}_0 = \mathfrak{k}$$

und bezeichnet den Winkel zwischen $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{R}$ mit φ, so wird

$$W = \int_0^\infty \int_0^\pi \bar{U}(R)\, e^{i k R \cos\varphi}\, 2\pi R^2\, dR \sin\varphi\, d\varphi,$$

d. h.

$$W(k) = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty \bar{U}(R) \,.\, R \sin k R \,.\, dR. \tag{4}$$

Diesen Ausdruck müssen wir in (2) einsetzen und die aus der Definition von $\mathfrak{k}$ und θ folgende Beziehung

$$k^2 = k_1^2 + k_0^2 - 2 k_1 k_0 \cos\theta$$

berücksichtigen. Aus der letzteren erhalten wir

$$\sin\theta\, d\theta = \frac{k\, dk}{k_0 k_1},$$

so daß sich, mit Rücksicht auf $\frac{v_1}{v_0} = \frac{k_1}{k_0}$, die folgende endgültige Formel für den Wirkungsquerschnitt ergibt:

$$q = \frac{8\pi^3}{h^4} \frac{M^2}{k_0^2} \int_{|k_0 - k_1|}^{k_1 + k_0} W^2\, k\, dk \tag{5}$$

Wir behaupten nun, daß diese Formel auch für den von Kallmann und London betrachteten Fall gültig bleibt, wenn die beiden Teilchen (und nicht nur das eine) Atome oder Moleküle sind. Wir müssen nur in diesem Falle unter ψ_0 bzw. ψ_1 die Eigenfunktionen betrachten, die das von den beiden Atomen (oder Molekülen) gebildete System bei festgehaltenem Zentralabstand R charakterisiert. Unsere Behauptung folgt unmittelbar aus der Ableitung der Formel (2), die tatsächlich gar keine Einschränkungen bezüglich der Zuordnung der gebundenen Teilchen zu dem einen oder dem anderen Zentrum enthält.

Aus der Gestalt von (5) ist sofort ersichtlich, daß es strenggenommen unmöglich ist, den Wirkungsquerschnitt q als Funktion der Energieunschärfe $\sigma = \frac{1}{2} M (v_0^2 - v_1^2) = \frac{h^2}{8\pi^2 M} (k_0^2 - k_1^2)$ darzustellen: in Wirklichkeit ist q als Funktion der Größen $|k_0 - k_1|$ und $k_0 + k_1$ (d. h. $v_0 - v_1$ und $v_0 + v_1$) anzusehen. Einer exakten Resonanz im Sinne von Kallmann und London entspricht von dem hier diskutierten Standpunkt

ein elastischer oder eher „quasielastischer" Zusammenstoß (denn die Anregungsenergie wird von einem Atom zu dem anderen übertragen); dabei hat man für die Integrationsgrenzen in (5) $k_0 - k_1 = 0$ und $k_0 + k_1 = 2k_0$. Vernachlässigt man die Abhängigkeit des Integrals

$$J = \int_0^\infty \bar{U}(R)\, R \sin k R\, d R$$

in (4) vom Parameter k (was sicher unberechtigt ist), so erhält man nach (5)

$$q = 8\pi \left(\frac{2\pi}{h}\right)^4 \left(\frac{M}{k_0}\right)^2 J^2 \log \frac{k_0 + k_1}{|k_0 - k_1|}. \tag{6}$$

Dieser Ausdruck wächst über alle Grenzen bei Verminderung von $|k_0 - k_1|$. Bei $|k_0 - k_1| < k_0$ hat man näherungsweise

$$\lg \frac{k_0 + k_1}{|k_0 - k_1|} \sim \lg \frac{(2k_0)^2}{|k_0^2 - k_1^2|} = \lg \frac{(M v_0^2)^2}{\sigma},$$

in qualitativer Übereinstimmung mit dem Hauptergebnis von Kallmann und London über das rasche Anwachsen von q mit abnehmender Resonanzschärfe σ. Von einer quantitativen Übereinstimmung kann selbstverständlich keine Rede sein.

Um q exakt zu berechnen, muß man die Gestalt der Funktion (3a) kennen. Im Falle optisch erlaubter Übergänge machen Kallmann und London dafür den Ansatz $\bar{U}(R) = \frac{\mu_1 \mu_2}{R^3}$, der der Wechselwirkung zweier Dipole entspricht. Dieser Ansatz führt aber gemäß der Formel (5) zu einem unendlichen Wert von q. Dies erklärt sich dadurch, daß dieser Ansatz nur für verhältnismäßig große Werte von R gültig sein kann. Damit q endlich bleibt, muß $\bar{U}(R)$ bei $R \to 0$ höchstens wie $1/R^2$ zunehmen. Der einfachste Ausweg aus dieser Schwierigkeit wäre im Integral (4) die untere Grenze (Null) durch eine gegebene Länge R_0 (gewöhnlicher gaskinetischer Radius) zu ersetzen. Der Wirkungsquerschnitt (S) läßt sich dabei leider nicht einfach auswerten. — Ich will hier auf diese Frage nicht eingehen und möchte beispielsweise den Wirkungsquerschnitt berechnen, der sich ergibt, wenn man für $\bar{U}(R)$ den Ansatz

$$\bar{U}(R) = \frac{A}{R} e^{-\alpha R},$$

macht. Dieser Ansatz muß den Charakter der Wechselwirkung (Abstoßung) zweier unangeregter Atome ungefähr treu darstellen. Dabei erhält man nach (4):

$$W = \frac{4\pi A}{k} \int_0^\infty e^{-\alpha R} \sin k R\, d R = \frac{4\pi A}{\alpha^2 + k^2}$$

und folglich

$$q = 4\pi\left(\frac{2\pi}{h}\right)^4 \frac{M^2}{k_0^2} A^2\left[\frac{1}{\alpha^2 + (k_0 - k_1)^2} - \frac{1}{\alpha^2 + (k_0 + k_1)^2}\right],$$

oder bei $k_0 = k_1 = k$ (elastischer Zusammenstoß):

$$q = \pi\left(\frac{4\pi}{h}\right)^4 \frac{M^2 A^2}{\alpha^2 (\alpha^2 + 4k^2)}.$$

Diese Formel zeigt, daß mit Zunahme der relativen Stoßgeschwindigkeit der Wirkungsquerschnitt abnehmen muß (und zwar bis $q = 0$ bei $r = \infty$). Der Grund dafür läßt sich sofort erkennen, wenn wir den Umstand beachten, daß zwei sich abstoßende Atome beim Zusammenstoß ineinander desto tiefer eindringen müssen, je kräftiger sie sich stoßen.

§ 2. Lorentzsche Stoßdämpfung. In ihrer Arbeit fügen Kallmann und London anhangsweise einige Bemerkungen hinzu über die quantentheoretische Umformung der Lorentzschen Stoßdämpfungstheorie. Ihrer Meinung nach wird diese Dämpfung durch eine von den Schwebungen bedingte Änderung der Schwingungsphase (um etwa $\pi/2$) hervorgerufen; für diese Phasenstörung muß ein eigenartiger Wirkungsquerschnitt maßgebend sein, der vom gewöhnlichen Stoßquerschnitt angeregter oder unangeregter Atome im allgemeinen ganz verschieden ist.

Statt dieser Ansicht, die mir falsch zu sein scheint, möchte ich hier die richtige Form der Stoßdämpfungstheorie in einer vorläufigen Weise skizzieren.

In der klassischen Form dieser Theorie wird angenommen, daß die von jedem Atom zwischen zwei nacheinander folgenden Zusammenstößen akkumulierte Schwingungsenergie bei dem Zusammenstoß vollständig in die kinetische (Wärme-) Energie umgewandelt wird. Dieser Energieumwandlung entspricht gemäß der Quantentheorie die Verwandlung der inneren Anregungsenergie in kinetische Energie durch Stöße zweiter Art. Die Anregung der Atome durch Licht muß dabei nicht als eine stetige Energieakkumulation aufgefaßt werden, sondern als ein diskreter quantenhafter Effekt, der nur bei einem sehr geringen Anteil aller Atome auftreten kann.

Es sei N die Gesamtzahl der Atome und $z_n N$ der durchschnittlich im $n$ten angeregten Zustand befindliche Bruchteil. Es sei ferner ν'_n die Wahrscheinlichkeit (pro Zeiteinheit) eines Stoßes zweiter Art zwischen einem solchen Atom und irgendeinem unangeregten Atom. Da $z_n \ll 1$ ist, kann man Zusammenstöße zwischen angeregten Atomen außer acht lassen und $\nu' = N/V \cdot \bar{v} q_n$ setzen, wo V das Volumen des Gases, $\bar{v}$ die

mittlere (relative) Geschwindigkeit der Atome und q_n den oben definierten Wirkungsquerschnitt für Stöße der betrachteten Art bedeutet [vgl. Formel (5)].

Den Normalzustand wollen wir mit dem Index 0 und die Übergangsfrequenz $n \to 0$ mit ν_{n0} bezeichnen. Die Anregungsenergie ist also $h\nu_{n0}$ und die in der Zeiteinheit infolge der betrachteten Zusammenstöße entwickelte Wärmeenergie

$$Q = N z_n \cdot \nu_n' \cdot h\nu_{n0}. \tag{7}$$

Die Frequenz ν der einfallenden Lichtwellen braucht nicht mit ν_{n0} zusammenzufallen, damit diese Wellen Übergänge $0 \to n$ induzieren können. Nach der bekannten (Diracschen) Theorie lassen sich die Koeffizienten der Reihe $\psi = c_0\psi_0 + \sum_{n=1}^{\infty} c_n\psi_n$ (wo ψ_0, ψ_1 ... die Eigenfunktionen des ungestörten Atoms bedeuten) bei den Anfangsbedingungen $c_0 = 1$, $c_n = 0$ für $t = t_0$ in erster Annäherung durch die Formel

$$c_n(t) = -\frac{1}{2h} p_{n0} E_0 \left[\frac{e^{2\pi i(\nu_{n0}+\nu)t} - e^{2\pi i(\nu_{n0}+\nu)t_0}}{\nu_{n0}+\nu} + \frac{e^{2\pi i(\nu_{n0}-\nu)t} - e^{2\pi i(\nu_{n0}-\nu)t_0}}{\nu_{n0}-\nu} \right] \tag{8}$$

bestimmen, wo $E = E_0 \cos 2\pi\nu t$ die elektrische Feldstärke der Lichtwellen und p_{n0} die Matrixamplitude des elektrischen Moments des Atoms (in der E_0-Richtung) für den Übergang $0 \to n$ bedeutet*.

Bei $\nu = \nu_{n0}$ erhalten wir einen Resonanzeffekt, der sich in einem stetigen Anwachsen von $c_n(t)$ äußert (für diesen Fall ist die obige Formel strenggenommen nicht gültig). Sonst schwingt der Koeffizient c_n um den sehr kleinen Mittelwert

$$\bar{c}_n(t) = \frac{1}{2h} p_{n0} E_0 \left(\frac{e^{i2\pi(\nu_{n0}+\nu)t_0}}{\nu_{n0}+\nu} + \frac{e^{i2\pi(\nu_{n0}-\nu)t_0}}{\nu_{n0}-\nu} \right).$$

Der Mittelwert von $|c_n|^2$ stellt dabei nichts anderes dar als die oben eingeführte Zahl z_n. — Bei der Bestimmung von z_n müssen wir nicht nur nach t, sondern auch nach t_0 mitteln. Dies gibt, wenn wir alle Anfangsphasen, d. h. alle Werte von t_0 (zwischen t und $-\infty$) als gleich wahrscheinlich betrachten**:

$$z_n = \overline{|c_n(t)|^2} = \frac{1}{2h^2} |p_{n0}|^2 E_0^2 \left[\frac{1}{(\nu_{n0}+\nu)^2} + \frac{1}{(\nu_{n0}-\nu)^2} \right],$$

* Siehe z. B. meine „Einführung in die Wellenmechanik", S. 175, Berlin 1929.

** Strenggenommen müßte man die statistische Verteilung der Anfangszeitpunkte t_0 (nach dem letzten Stoß) gemäß den Clausiusschen Gesetze $e^{-\nu' t'} \nu' dt'$ ($t' = t - t_0$) berücksichtigen.

d. h.

$$\varepsilon_n = \frac{1}{h^2} |p_{n0}|^2 E_0^2 \frac{\nu_{n0}^2 + \nu^2}{(\nu_{n0}^2 - \nu^2)^2}. \tag{8a}$$

Es wird also nach (7)

$$Q = \frac{1}{h} |p_{n0}|^2 E_0^2 \frac{(\nu_{n0}^2 + \nu^2)\, \nu_{n0} \nu'}{(\nu_{n0}^2 - \nu^2)^2}. \tag{9}$$

Diesen quantentheoretischen Ausdruck wollen wir nun mit dem klassischen Ausdruck für Q vergleichen, der sich nach der Lorentzschen Theorie ergibt. Der statistische Mittelwert des elektrischen Moments eines quasi-elastisch gebundenen Elektrons mit der Eigenfrequenz ν_0 ist bekanntlich durch den reellen Anteil der Größe

$$\xi = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \frac{E_0 e^{i 2\pi \nu t}}{(\nu_0^2 + \beta^2 - \nu^2) + 2 i \nu \beta}$$

gegeben $\left(e = \text{Ladung},\ m = \text{Masse},\ \beta = \frac{\nu'}{2\pi}\right)$. Die mittlere Arbeit der elektrischen Kraft pro Zeiteinheit beträgt folglich

$$A = \Re \frac{1}{2} E_0 e^{-i 2\pi \nu t} \frac{d\xi}{dt} = \frac{e^2 E_0^2}{2\pi m} \frac{\nu^2 \beta}{(\nu_0^2 + \beta^2 - \nu^2)^2 + 4 \nu^2 \beta^2}$$

oder im Falle kleiner Dämpfung und genügenden Abstandes von der Resonanzstelle

$$A = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \frac{\nu^2 \nu'}{(\nu_0^2 - \nu^2)^2}.$$

Die Quantentheorie der Dispersion führt, wenn man von der Dämpfung vollkommen absieht, zu einer Formel derselben Gestalt für das induzierte elektrische Moment ξ wie die klassische, wobei ν_0 durch die Übergangsfrequenz ν_{n0} und der Koeffizient $e^2/4\pi^2 m$ durch die „Stärke" des entsprechenden harmonischen Resonators $\frac{2}{h} \nu_{n0} |p_{n0}|^2$ zu ersetzen ist. Es liegt deshalb nahe, den vorhergehenden Ausdruck für A durch den folgenden „halb-klassischen" zu ersetzen:

$$A = \frac{1}{h} |p_{n0}|^2 E_0^2 \frac{2 \nu^2 \nu_{n0} \nu'}{(\nu_{n0}^2 - \nu^2)^2}. \tag{9a}$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von (9) nur dadurch, daß $2\nu^2$ an der Stelle von $\nu^2 + \nu_{n0}^2$ auftritt. In der Nähe der Resonanzstelle, wo die Absorption einen merkbaren Wert hat, sind beide Ausdrücke praktisch identisch. Ihre Differenz ist gleich

$$A - Q = \frac{1}{h} |p_{n0}|^2 E_0^2 \frac{\nu_{n0} \nu'}{\nu^2 - \nu_{n0}^2},$$

also sehr klein (erster Ordnung) im Vergleich mit A oder Q (bei $\nu \to \nu_{n0}$).

§ 3. Schlußbemerkungen. Wir wollen zum Schluß einige Schwierigkeiten erwähnen, die mit der dargelegten Theorie verknüpft sind.

In der alten Quantentheorie ist es üblich gewesen, nur solche vom Licht induzierte Übergänge in Betracht zu ziehen, bei welchen die Lichtfrequenz mit der Übergangsfrequenz zusammenfiel, bei welchen also die Energie des Lichtquantes $h\nu$ in die Anregungsenergie des Atoms oder teilweise auch in seine kinetische Energie (Dopplereffekt) umgewandelt wurde. Von diesem Standpunkte aus entspricht ein Übergang $0 \to n$ unter der Wirkung der Lichtfrequenz ν bei $\nu \neq \nu_{n0}$ einem Versagen des Satzes der Erhaltung der Energie: es wird nämlich die Energie $h(\nu - \nu_{n0})$ verloren oder gewonnen.

Wir haben es hier mit einem ähnlichen Sachverhalt zu tun wie in dem von Kallmann und London untersuchten Falle der „quasi-statischen" Energieübertragung zwischen zwei Atomen mit etwas verschiedenen Energiestufen (unscharfe Resonanz); das Lichtquant spielt dabei die Rolle des einen dieser Atome.

Im Falle des Zusammenstoßes zwischen zwei Atomen ist es möglich, den Erhaltungssatz der Energie aufrechtzuerhalten, und zwar, wie wir es oben getan haben, durch Berücksichtigung der kinetischen Energie der Atome. In dem Problem des Zusammenstoßes zwischen Atom und Lichtquant könnte man dementsprechend versuchen, ein gestreutes Lichtquant von der Frequenz $\nu - \nu_{n0}$ in Betracht zu ziehen, um den Energiesatz zu befriedigen. Wir könnten also annehmen, daß jeder Übergang $0 \to n$ mit einer inkohärenten Ramanschen Streustrahlung des „Lichtquantenrestes" verknüpft ist. Es sollte dementsprechend der einfallenden Lichtwelle in der Zeiteinheit die Energie

$$Q' = \frac{1}{h} |p_{n0}|^2 E_0^2 \frac{(\nu_{n0}^2 + \nu^2)\, \nu \nu'}{(\nu_{n0}^2 - \nu^2)^2} \tag{9b}$$

statt (9) entzogen werden ($h\nu_{n0}$ zu ersetzen durch $h\nu$).

Übergänge $0 \to n$ lassen sich aber auf diese Weise nur im Falle $\nu > \nu_{n0}$ erklären — jedenfalls sofern man dabei die kinetische Energie der Atome außer acht läßt. Bei Berücksichtigung dieser Energie würde man für die Übergangswahrscheinlichkeit $0 \to n$ und folglich für die relative Anzahl z_n der angeregten Atome einen im allgemeinen sehr kleinen und von der Temperatur stark abhängigen Wert erhalten. Dies Resultat steht aber in krassem Widerspruch mit den Erfahrungstatsachen über den symmetrischen Aufbau der Absorptionslinien, der durch die obigen Formeln (9) oder (9a) sehr befriedigend dargestellt wird.

In der Wirklichkeit hat die betrachtete Erscheinung mit der Ramanstrahlung gar nichts zu tun. Um sie richtig zu verstehen, müssen wir zunächst die Absorptionsvorgänge außer acht lassen und uns an die ursprüngliche, von A. Smekal herrührende, Auffassung des Lichtstreuungsvorganges erinnern. Dieser Vorgang wurde nämlich von Smekal als ein „doppelter Quantenübergang" $0 \to n \to 0$ aufgefaßt, bei welchem das Lichtquant zunächst absorbiert und dann in einer anderen Richtung ohne Änderung seiner Energie reemittiert wird. Den angeregten Zustand n stellte man sich dabei als einen unstabilen „Zwischenzustand" oder „Übergangszustand", dessen Lebensdauer vernachlässigt werden könnte, vor.

Man brauchte sich deshalb um das Versagen des Energiesatzes im Falle $\nu \neq \nu_{n0}$ nicht zu kümmern.

Nach der Wellenmechanik ergibt sich für die Lebensdauer des Übergangszustandes τ_{0n0} ein endlicher Wert, der im allgemeinen viel kleiner ist als die gewöhnliche Verweilszeit τ_{n0} des angeregten Zustandes n. Auf Grund der Formel (8) erhält man nämlich

$$\tau_{0n0} \cong \frac{1}{|\nu - \nu_{n0}|}\,*.$$

Schreibt man diese Relation in der Gestalt

$$|h(\nu - \nu_{n0})| \cdot \tau_{0n0} \cong h,$$

so sieht man sofort, daß sie als Spezialfall der Heisenbergschen Ungenauigkeitsrelation angesehen werden kann — im Sinne einer gewissen Unbestimmtheit der Energie des Übergangszstandes n.

Es ist aber möglich, die Sachlage in einer anderen Weise — und zwar im Einklang mit dem Energiesatz — darzustellen. Betrachtet man nämlich die Streuung eines Lichtquantes als einen Stoßvorgang zwischen diesem Quant und dem betreffenden Atom — im Sinne der Diracschen Lichtquantentheorie** —, so muß man noch ihre gegenseitige Energie in Betracht ziehen, wobei die Differenz $h\nu_{n0} - h\nu$ auf Kosten dieser gegenseitigen Energie zu kompensieren ist. Auf diese Weise läßt sich leicht verstehen, warum derselbe Zustand n zwei verschiedene Lebensdauern haben kann, je nachdem man ihn als angeregten Zustand im üblichen Sinne, oder

---

* Bei Berücksichtigung der spontanen Emission sollte man

$$\tau_{0n0} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1}{\tau_{n0}}\right)^2 + (\nu - \nu_{n0})^2}}$$

erhalten.

** Ich verdanke diese Bemerkung Herrn P. Dirac.

als Übergangszustand betrachtet. Im ersten Falle muß man nämlich seine Wechselwirkungsenergie mit Lichtquanten im „latenten" Zustand und im zweiten mit einem tatsächlich vorhandenen Lichtquant berücksichtigen*.

Ähnliche Betrachtungen gelten für den Fall komplizierterer Doppelübergänge $k \to n \to l$, die praktisch nur dann stattfinden können, wenn die beiden Endzustände k und l ursprünglich (vor der Wirkung des Lichtes) vertreten sind; solche Doppelübergänge sind für die Ramanstrahlung verantwortlich.

Ich will sie an dieser Stelle nicht näher betrachten und werde mich damit begnügen, die obigen Gedanken auf den Vorgang der Lichtabsorption anzuwenden.

Wenn ein im Übergangszustand befindliches Atom von einem anderen (normalen) Atom gestoßen wird, so haben wir es tatsächlich mit einem Dreierstoß zu tun, wobei das dritte Teilchen das Lichtquant ist. Das Ergebnis des Stoßprozesses ist der Übergang des angeregten Atoms in den Normalzustand (eventuell auch in einen anderen davon abweichenden Zustand) und der gleichzeitige Übergang des Lichtquants in den „latenten Zustand", d. h. sein Verschwinden; seine Energie wird dabei in die kinetische Energie der beiden Atome transformiert. Wir müssen folglich in der Formel (7) des vorigen Paragraphen die Energie $h\nu_{n0}$ durch $h\nu$ ersetzen; dabei erhält man für die in der Zeiteinheit in Wärme transformierte Lichtenergie den Ausdruck (9b) statt (9a).

Wenn man von der Wechselwirkungsenergie des Atoms und des Lichtquants absieht, kann man sagen, daß der Energiesatz für die sehr kurze Lebensdauer des Übergangszustandes ungültig wird (und zwar im Einklang mit der Ungenauigkeitsrelation $\Delta W . \tau_{0n0} \simeq h$), während er für den Anfangs- und Endzustand seine Gültigkeit behält, unabhängig davon, ob das Lichtquant dabei reemittiert (zerstreut) oder absorbiert wird.

Wenn die Dauer des Übergangszustandes klein ist im Vergleich mit der Stoßdauer der Atome untereinander (was bei großen Resonanz-

* Es scheint noch eine dritte Möglichkeit zur Erklärung der Nichtgültigkeit des Energiesatzes für den Übergang $0 \to n$ bei $\nu_{n0} \neq \nu$ zu geben, nämlich die Berücksichtigung der endlichen Beobachtungsdauer und der daraus folgenden un-s vollständigen Homogenität des Lichtes. Zerlegt man es in ein kontinuierliche Spektrum echt harmonischer Schwingungen, so kann man sich vorstellen, daß jeder Übergang $0 \to n$ als gewöhnlicher Resonanzübergang auftritt unter der Wirkung derjenigen Spektralkomponenten, deren Frequenz in der Nähe von ν_{n0} liegt. Es läßt sich aber leicht zeigen, daß für diese Übergänge die in der Nähe des Intensitätsmaximums (d. h. bei ν) liegenden Spektralkomponenten eine ebenso wichtige Rolle spielen wie die schwachen Komponenten in der Nähe der Resonanzstelle

unschärfen, d. h. bei großen Werten der Differenz $\nu - \nu_{n0}$, der Fall sein kann), braucht man die Anregung eines der beiden Atome durch das Lichtquant gar nicht in Betracht zu ziehen, sondern kann die Lichtabsorption als Resultat eines gewöhnlichen Zweierstoßes zwischen dem Lichtquant und dem durch die beiden Atome gebildeten System ansehen. Bei dieser Behandlungsweise hätte man es mit einem gewöhnlichen Resonanzübergang dieses Systems in einen „angeregten" Zustand zu tun, der sich vom ursprünglichen Zustand bloß hinsichtlich seiner kinetischen Energie unterscheidet. Im Falle eines einzigen Atoms wäre ein solcher Prozeß unmöglich, da man dabei neben dem Energiesatz den Impulssatz nicht aufrecht erhalten könnte, was im Falle zweier Atome erzielt werden kann.

Wie auch der Vorgang in seinen Einzelheiten aussehen kann, sein Ergebnis ist die Verwandlung der Lichtenergie $h\nu$ in die kinetische Energie der zusammenstoßenden Atome, eine Verwandlung, die man als Analogon des lichtelektrischen Effekts ansehen darf.

Es wäre interessant, den quantenhaften Charakter dieser Verwandlung experimentell in einem abgekühlten Gas zu prüfen durch unmittelbare Beobachtung der rasch bewegten Atome, die ihre kinetische Energie dem Lichte entzogen haben.

Leningrad, Phys.-Techn. Röntgeninstitut, September 1929.

Zur Temperaturabhängigkeit der Piezoelektrizität.

Von **Albert Perrier** in Lausanne.

(Eingegangen am 31. Oktober 1929.)

Während durch zwei kürzlich veröffentlichte Arbeiten das Verschwinden der Piezoelektrizität beim Übergang $\alpha\beta$ des Quarzes wahrscheinlich gemacht war, hat der Verfasser dies schon im Jahre 1916 vorausgesehen und experimentell nachgewiesen. Auf Grund nicht veröffentlichter Arbeiten wird weiter auseinandergesetzt: einerseits die elektrometrische Technik bei hohen Temperaturen und ihre Anwendungsgrenzen, andererseits Eigenschaften einer gewissen Anzahl anderer Mineralien bei verschiedenen Temperaturen. — Theoretische Betrachtungen über die thermische Veränderlichkeit der Piezo- und Pyroelektrizität. — Auf Grund von Untersuchungen über Elastizität, die im Laboratorium des Verfassers ausgeführt wurden, wird schließlich bewiesen, daß der β-Quarz unmöglich piezoelektrisch sein kann.

Ich habe kürzlich von zwei neueren beachtenswerten Arbeiten über die Piezoelektrizität des Quarzes Kenntnis genommen: die von Dawson (1927)* und die von Andreeff, Fréederickz und Kazarnowsky (1929)**.

Von ihren Betrachtungen hebe ich in erster Linie diejenigen hervor, die sich an die nachfolgend zitierten Stellen knüpfen:

"... Beyond this point (460—480°) the piezoelectric effect is extremely small and in the neighbourhoud of 550° C has practically disappeared" (Dawson).

„... Für noch höhere Temperaturen (als die $\alpha\beta$-Umwandlung) ist es uns trotz mehrerer Versuche nicht gelungen, den Quarz zum Schwingen zu bringen; letzteres ist wohl zu erwarten" (Andreeff, Fréederickz und Kazarnowsky).

Die vorgenommenen Messungen führen also sowohl den ersten wie auch die letzteren Autoren zu der Annahme, daß wahrscheinlich die Piezoelektrizität des Quarzes über das Übergangsgebiet $\alpha\beta$ hinaus nicht mehr vorhanden sei; ja, daß selbst schon unterhalb dieses Gebietes sie sich praktisch der Beobachtung entzieht.

Diese Eigenschaft des Quarzes habe ich nun, in vollkommen sicherer und scharfer Weise, schon 1915 entdeckt. Durch den Krieg geschaffene Umstände haben damals einesteils bewirkt, daß die in der angedeuteten Richtung begonnenen Untersuchungen nicht fortgesetzt werden konnten, andererseits (nachdem ich dieses Ergebnis in einer knappen und übrigens

---

* G. Dawson, Phys. Rev. **29**, 532, 1927.

** A. Andreeff, V. Fréederickz und I. Kazarnowsky, ZS. f. Phys. **54**, 477, 1929.

allgemeineren Mitteilung an die Schweizerische Physikalische Gesellschaft* bekanntgegeben) wurde ich verhindert, in einer umfangreicheren Veröffentlichung darauf zurückzukommen, so daß diese Ergebnisse den oben genannten Autoren nicht zur Kenntnis gelangt sind.

Da die beobachtete und vorausgesehene Erscheinung mir von Bedeutung scheint, liegt mir daran, sie hier hervorzuheben, indem ich einige theoretische Betrachtungen und experimentelle Ergänzungen hinzufüge, die damals nicht veröffentlicht wurden.

Technisches. Die Probestücke wurden in zwei gleich große Quader (von der Größenordnung des cm) geteilt, dann die beiden Hälften mit senkrecht zur Schnittfläche gestellten und einander entgegengesetzt gerichteten elektrischen Achsen aneinandergebracht; zwischen beide war die leitende, mit dem Elektrometer verbundene Armatur geschaltet; das Ganze endlich dem Druck zweier geerdeter Metallbügel unterworfen.

Eine im Heizofen inwendig angebrachte Verschalung aus Metall wurde ebenfalls geerdet. Die Hauptschwierigkeit der Isolation bei hoher Temperatur ist dann auf das denkbare Minimum herabgesetzt: das sind die Leitfähigkeit des untersuchten Materials selbst (in der Tat ist bei hoher Temperatur kein anderer Isolator vorhanden) und die Thermionisierung.

Der Ofen steht senkrecht und der feste Bügel dringt durch die obere Wand, während der drückende Bügel unten mit einem Hebel in Verbindung steht, der mit bekannten Gewichten belastet wird.

Endlich wird die elektrometrische Methode mit angebracht vervollkommneten Verbesserungen angewendet: die leitende Armatur wird gleichzeitig mit der Saite eines Lutzschen Elektrometers in heterostatischer Schaltung und einer Armatur eines Curieschen Quarznormals verbunden.

Dadurch wird es möglich: 1. die Ladung nach Belieben durch Vergleichung oder Kompensation mit dem Quarznormal zu eichen, 2. den Grad der Isolation des Systems nach Belieben nachzuprüfen, was einen Zweifel über die Ursache einer Abnahme oder eines Verschwindens der Erscheinung ausschließt, 3. endlich, wenn bei steigender Temperatur die Isolation zu mangelhaft wurde, um eigentlich statische Messungen zu erlauben, setzte ich die Beobachtungen fort, indem ich das Elektrometer gewissermaßen als ballistisches verwendete, was beim Saitenelektrometer möglich ist: eine plötzliche Belastung oder Entlastung des Hebelarmes bewirkt eine gleichfalls plötzliche, jedoch ablesbare Elongation der Saite;

* Alb. Perrier, Schweiz. Phys. Ges., Sitzung Bern, Mai 1916; Arch. sc. phys. et nat. (4) **41**, 493, 1916.

hierauf sucht man das Gewicht, das, dem Quarznormal plötzlich zugelegt oder entzogen, die dem Vorzeichen und der Größe nach gleiche Elongation bewirkt.

Infolge besonderer Umstände konnte eine vervollkommnete Versuchsanordnung, bei der das äußere Quarznormal und der untersuchte Körper gleichzeitig periodischen Kräften von wachsender Frequenz (deren Größen derartig geregelt werden, daß das Potential durch entgegengesetzt gleiche Aufladung Null bleibt) ausgesetzt worden waren, leider nicht zur Ausführung gelangen. Sie könnte aber gerade jetzt, wo die Methode des schwingenden Quarzes so ernsthaften Schwierigkeiten begegnet, in der Nähe des Übergangs $\alpha\beta$ Dienste leisten.

Aber selbst mit der einfachen zur Verwendung gelangten Versuchsanordnung kann man quantitative elektrometrische Messungen am Quarz jedenfalls bis 300° C vornehmen; qualitativ in viel weiteren Grenzen (s. unten); bei gewissen Körpern wurde die Pyroelektrizität sogar bis 500 bis 600° C beobachtet, wiewohl dies wegen der Langsamkeit der Erscheinungen erheblich schwieriger war.

Resultate. Ich führe zunächst wörtlich einen Auszug aus der Mitteilung des Jahres 1916 an: «Le quartz a montré tout d'abord indépendance de la température, puis une décroissance nette du phénomène à partir de 200° et enfin la libération piézoélectrique de charges a disparu totalement et assez brusquement vers 579° pour reparaître au retour vers 576°.»

Ich füge nun hinzu, daß insbesondere der Übergang $\alpha\beta$ mehrmals und an verschiedenen Probestücken durchgeführt wurde: er wurde stets durch dasselbe scharfe Verschwinden oder Wiedererscheinen gekennzeichnet, und zwar in einem Temperaturintervall von 1°, d. h. an der Grenze der Genauigkeit der Messung und viel mehr noch an der Grenze der Gleichförmigkeit der Temperatur. Gleich unterhalb ist der Quarz stark piezoelektrisch.

Wie man sieht, stehen diese Ergebnisse im Einklang mit denjenigen der jetzigen Forscher, sind aber erheblich bestimmter in bezug auf das Übergangsgebiet $\alpha\beta$.

Des weiteren ist zu bemerken, daß, weil sie bei niedrigerer Temperatur eigentlich elektrostatische sind, diese Resultate die allgemein geäußerte Ansicht der russischen Autoren, daß „das Ergebnis den Beobachtungen nach der elektrostatischen Methode widerspricht", zu entkräften geeignet sind.

Und was Dawsons Ansicht betrifft, daß "... the maximum in the curve has no explanation", welches er auf die thermische Zunahme der

Piezoelektrizität, die er unterhalb 60° beobachtet hat, zurückführt, so möchte ich bemerken, daß eine Zunahme mit darauf folgender Abnahme an sich nicht schwer erklärbar wäre. Denn es handelt sich eben auch darum, dem Modus der Darstellung Rechnung zu tragen: aus praktischen Gründen setzen die allgemein und auch hier eingeführten Moduln (d_{ik} in der Voigtschen Schreibweise) voraus, daß die bestimmenden Veränderlichen die Druckkräfte selbst seien; es ist aber ebensogut denkbar und kommt dem rationellen Ausdruck wohl näher, die Deformationen und folglich auch andere Konstanten (e_{ik} von Voigt) zu wählen.

Da nun die Elastizität von α mit der Temperatur immer rascher abnimmt (s. unten), könnte es sehr wohl geschehen, daß die piezoelektrische Reaktion bei konstanten Druckkräften zunähme, weil ja die Deformation zunimmt, obwohl allerdings der auf die Deformation bezogene Modul abnähme.

In Wirklichkeit ist der hier in Betracht zu ziehende Elastizitätsmodul s_{11} bis gegen 150° ziemlich unveränderlich, und da andererseits der Modul d_{11} selbst nahe unveränderlich zu sein scheint, trifft es sich, daß notwendig auch die auf die Deformation bezogene Konstante (e_{11}) dieses Verhalten aufweist.

Andere vorbereitende Versuche waren übrigens schon mit derselben Vorrichtung vorgenommen worden. In der zitierten Mitteilung sagte ich schon, daß „der Turmalin bis gegen 850°“, d. h. bis zur Grenze der möglichen Beobachtungen, Piezoelektrizität aufweist. Hier seien noch, von anderen nicht veröffentlichten ausgewählt, einige später vorgenommene Versuche erwähnt, die, wenn auch unvollständig, anderen Forschern einen Dienst leisten können.

Die Zinkblende weist sehr scharfe Erscheinungen bis gegen 620° auf. In diesem Gebiet wird der Kristall braun und von stetig wachsender Leitfähigkeit; es handelt sich wohl um den Beginn der Umwandlung in Wurtzit, die sehr deutlich sonst erst bei höherer Temperatur eintritt.

Der Topas weist Eigenschaften auf, die von Probestück zu Probestück sehr stark wechseln; an einigen habe ich Pyroelektrizität bis 500° und Piezoelektrizität bis 720° noch genau beobachten können.

Ich habe oft Beziehungen zwischen der Leitfähigkeit und der Färbung beobachtet und auch bemerkt, daß nach Erhitzung auf Rotglut die Leitfähigkeit dieser Minerale wesentlich verändert bleibt, anscheinend ohne sonstige Änderung.

Aus theoretischen Gründen habe ich Rutil ebenfalls auf die Wirkungen der Kälte hin bis zur Temperatur flüssiger Luft untersucht.

Dieser Kristall hat keine sichere elektrische Erscheinung gezeigt, wiewohl er durch Anomalien der Ausdehnung, die sogar plötzliches Brechen verursachen können, besondere innere Verwandlungen zu verraten scheint.

Theoretische Betrachtungen. Es ist von Interesse, in Erinnerung zu bringen, daß meine Untersuchungen nicht auf empirische Weise unternommen worden waren, sondern weil eine neue Theorie der Piezoelektrizität und der Pyroelektrizität (an angeführter Stelle zusammengefaßt) das mögliche Verschwinden dieser Erscheinung voraussehen ließ (spontane Polarisation durch permanente Dipole). Die seither durch die Analyse der Kristalle mit Röntgenstrahlen erworbenen Kenntnisse lassen sich allerdings nicht diesem starren Schema einordnen. Es scheint heute sicher zu sein, daß die elektrischen Reaktionen Äußerungen einer Dissymmetrie in der gegenseitigen Anordnung der positiven und negativen Ionen sind. Indessen glaube ich doch, daß, wenigstens beim Quarz, die Temperaturabhängigkeit der mittleren molekularen Momente (die man z. B. als Produkte aus den Ladungen passend gruppierter Ionen und geeignet gewählter Abstände definieren könnte) einem Gesetze gehorcht, das mit dem der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Sättigung (Curie-Weiss) verglichen werden kann, und daß somit die Temperaturabhängigkeit der Piezoelektrizität eine Ähnlichkeit aufweist, zwar nicht mit derjenigen der magnetischen Sättigung selbst, wohl aber mit dem Inversen dieses Sättigungswertes der Magnetostriktion. Mit Hilfe dieser Begriffe kann man sich leicht vorstellen, daß der Übergang $\alpha\beta$ als Ende einer stetigen Änderung erscheint, die sich über das ganze Gebiet α erstreckt (vgl. die weiter unten angeführten elastischen Eigenschaften).

Übrigens weist diese phänomenologische Verwandtschaft wohl auf eine tiefere hin, die sehr verschiedenen Hypothesen gemeinsam ist (z. B. der Hypothese einer Orientierung der Moleküle und derjenigen von Ionenverschiebungen): nämlich auf die Abhängigkeit der molekularen potentiellen Energie von der Temperatur, die in der Theorie der Flüssigkeiten von van der Waals und in derjenigen des molekularen Feldes von P. Weiss auftritt, die ferner in der Theorie der anisotropen Flüssigkeiten usw. auftreten wird und die sich natürlich auch in kalorischen Eigenschaften äußert*.

Im übrigen ist es, wenn man auch von der atomistischen Theorie absieht, jetzt möglich, durch einen rein phänomenologischen Ge-

* A. Perrier et Mlle H. Roux, Sur la possibilité de la calorimétrie adiabatique, etc. Mémoires Soc. vaudoise Sc. nat. **1**, 109—113, 1923; résumé: Soc. suisse de physique, Genève 1923. Arch. sc. phys. et nat. (5) **5**, 310, 1923.

dankengang zu zeigen, daß der β-Quarz bei der gleichförmigen Deformation, der er gewöhnlich unterworfen wird, keine Piezoelektrizität aufweisen kann. Durch eingehende Versuche, die unter Mitarbeit des Verfassers von R. de Mandrot* über die Elastizität des Quarzes bis zur Temperatur von 1200° angestellt worden sind, ist in der Tat die trigonale Symmetrie des α-Quarzes mit Sicherheit festgestellt worden. Die diesen Zustand kennzeichnende Dissymmetrie nimmt stetig ab (quantitativ zu verstehen), bis die Grenze des α-Gebietes erreicht ist, wo sie dann verschwindet. Oberhalb ist die Symmetrie des Quarzes streng hexagonal. Solange man in der entsprechenden Gruppe (enantiomorphe Hemiedrie) dieses neuen kristallischen Systems verbleibt, muß der Modul d_{11} notwendig aus Symmetriegründen verschwinden. Mit anderen Worten, die binären Achsen hören auf, polare Achsen zu sein.

Die russischen Physiker bemerken, daß die stetig wachsende Zunahme der Eigenfrequenz ihres schwingenden Quarzes ihre Resonanzregulierung mehr und mehr erschwert und schließlich von 500° an unmöglich macht; folglich, daß eine immer genauere Temperaturregulierung notwendig wird. Unsere über die Elastizität angeführten Resultate stehen mit dieser Ansicht im Einklang, geben davon aber a priori die Hauptursache an: nämlich die mehr und mehr beschleunigte Abhängigkeit der Elastizität von der Temperatur. Gleichzeitig wird dadurch eine weitere technische Forderung aufgestellt: daß nämlich die Temperatur nicht nur sehr konstant, sondern auch möglichst gleichförmig in der ganzen Ausdehnung des Quarzes sei.

Es wird übrigens von lebhaftem Interesse sein, obige Vervollkommnungen weit genug zu treiben, um quantitative Ergebnisse auch für dieses Gebiet zu erhalten; denn man wird daraus auf die adiabatischen Elastizitätsmoduln schließen können, die sich hier als erheblich verschieden von den jetzt bekannten isothermen Moduln herausstellen könnten.

---

* Mémoires de la Société vaudoise des Sciences nat. **1**, 333—363, 1923. Auszugsweise in Compt. rend. du 2ème Congrès international de mécanique appliquée, Zürich 1926. Soc. suisse de physique, Neuchâtel 1920, Berne 1922, Fribourg 1926; vgl. Arch. sc. phys. et nat. (5) **2**, 411, 1920; (5) **4**, 367, 1922; (5) **8**, 267, 1926.

Die Auslöschung der Fluoreszenz flüssiger Farbstofflösungen.

Von **A. W. Banow** in Woronesh.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 16. September 1929.)

Es wird der Einfluß der Zähigkeit auf den Gang der Fluoreszenzauslöschung in sehr zähen Lösungen untersucht und gezeigt, daß eine 300malige Zähigkeitszunahme die Auslöschungskurve fast nicht verändert. Weiter sind parallele Untersuchungen der Absorptionsspektren bei steigender Farbstoffkonzentration und bei Adsorption der Teile der Farbstoffmoleküle durch Kolloidteilchen ausgeführt. Es ist gefunden, daß die Änderungen der Absorptionsspektren in den beiden Fällen ähnlich sind. Die erhaltenen Resultate sind diskutiert.

Obgleich die Auslöschung der Fluoreszenz von Farbstofflösungen bei Zunahme der Farbstoffkonzentration längst bekannt und eine Reihe von Arbeiten dieser Erscheinung gewidmet ist, stimmen heute die Ansichten der Physiker über die Auslöschungsursache noch nicht überein*. Die von verschiedenen Autoren gemachten Versuche der Auslöschungserklärung sind auf zwei Grundvorstellungen zurückzuführen. Einige Autoren sehen die Auslöschungsursache entweder in der Resonanzinduktion bei Annäherung eines erregten Moleküls an die nicht erregten (F. Perrin**, J. Perrin***) oder in Stößen zweiter Art (S. J. Wawilow****). Andererseits sieht W. L. Lewschin†, der B. Walters†† Standpunkt vertritt, die Auslöschungsursache in der Polymerisation der Moleküle des fluoreszierenden Stoffes.

Um die Frage nach der Grundursache der Auslöschungserscheinung aufzuklären, untersuchte ich den Einfluß der Zähigkeit auf den Erscheinungsgang, indem ich die Fluoreszenzauslöschung in sehr zähen Lösungen beobachtete. Weiter unternahm ich eine Untersuchung einiger Absorptionsspektren fluoreszierender Farbstoffe bei verschiedenen Konzentrationen parallel mit einer Untersuchung derselben Spektren bei Adsorption eines Teiles der Farbstoffmoleküle durch Kolloidteilchen.

§ 1. Untersuchungsmethoden. Die Untersuchung der Fluoreszenzauslöschung wurde nach den von S. J. Wawilow**** und W. L. Lewschin†

---

* Eine geschichtliche Übersicht ist von W. L. Lewschin gegeben (ZS. f. Phys. **43**, 230, 1927).

** F. Perrin, C. R. **178**, 1978, 1929.

*** J. Perrin, ebenda **184**, 1097, 1927.

**** S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **31**, 750, 1925.

† W. L. Lewschin, l. c.

†† B. Walter, Wied. Ann. **36**, 502, 1889.

ausgearbeiteten Methoden ausgeführt. Das Fluoreszenz erregende Licht (von einer Philips-Lampe 500 W, 110 V) wurde nach dem Durchgang durch ein Linsensystem auf die Öffnung einer berußten Blende fokussiert, hinter dem sich unmittelbar die zu untersuchende Lösung befand. Vor der Blende wurde ein Lichtfilter ($CuSO_4$ in Ammoniakwasserlösung) angebracht. Die Fluoreszenzintensität wurde mit dem König-Martensschen Spektralphotometer gemessen. Die Verteilung der Energie der zum Vergleich dienenden konstanten Lichtquelle wurde durch Vergleich mit der Strahlung einer Hefner-Lampe bestimmt, die Verteilung der Energie dieser Lampe nach Experimentalangaben von Valentiner und Rössiger* angenommen. Das Fluoreszenz erregende Licht wurde vollständig absorbiert; die Quantität des absorbierten Lichtes war also für verschiedene Konzentrationen praktisch gleich.

Da das Fluoreszenzlicht in seinem kurzwelligen Teile beim Austritt aus der Lösung teilweise absorbiert wurde, gaben die Messungen nicht die volle Größe der Fluoreszenzintensität. Die Korrektion an den Experimentalangaben für diesen Spektrumteil wurde nach der von W. L. Lewschin** mitgeteilten Methode angebracht.

Die Untersuchung der Absorptionsspektren wurde in üblicher Weise ausgeführt: das Licht einer starken Lichtquelle wurde mit einer Kontrollichtquelle verglichen, nachdem es einmal durch die Kuvette eines Lösungsmittels, das zweite Mal durch die der zu untersuchenden Lösung durchgegangen war.

Die Ausrechnung wurde nach der Formel $K = \frac{1}{c\,d} \ln \frac{J_0}{J}$ durchgeführt, wo K den Absorptionskoeffizienten, c die Konzentration in g/cm^3***, d die Schichtdicke in cm, J_0 und J die Intensitäten des auffallenden und des durchgegangenen Lichtes bedeuten. Bei großen Konzentrationen wurden nur die relativen Größen der Absorptionskoeffizienten gemessen und nur die Form der Absorptionskurven verglichen.

§ 2. Die Fluoreszenzauslöschung. Zur Klärung des Zähigkeitseinflusses auf die Fluoreszenzauslöschung wurden die kürzlich von M. P. Wolarowitsch untersuchten Lösungen von Zucker in Glycerin****, deren Zähigkeit nach seinen Beobachtungen mehrere Tausende von absoluten Einheiten erreichen kann, vom Verfasser als Lösungsmittel benutzt. Außer-

* S. Valentiner und M. Rössiger, Ann. d. Phys. **76**, 785, 1925.
** W. L. Lewschin, l. c.
*** Im folgenden werden die Konzentrationen immer in diesen Einheiten gegeben.
**** M. P. Wolarowitsch, ZS. d. angew. Phys. **5**, 53, 1928 (russisch).

dem wurde eine Reihe von Untersuchungen der Fluoreszenzauslöschungen in den üblichen Lösungsmitteln (Wasser, Alkohol) zur Feststellung eines Zusammenhanges zwischen dem Charakter der Fluoreszenzauslöschung im gegebenen Lösungsmittel und der Veränderung der Absorptionskurve bei verschiedenen Konzentrationen ausgeführt.

Zuckerlösungen in Glycerin wurden in zwei Konzentrationen — 33,3 % und 50 % — untersucht. Bei 14° C (mittlere Versuchstemperatur) sind die Zähigkeiten dieser Lösungen in runden Zahlen entsprechend 100 und 2000*, d. h. etwa 15- und 300 mal größer als die Zähigkeit des Glycerins. Bei der Auflösung des Zuckers wurde Glycerin bis 120° C erwärmt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Auslöschung in den Zucker-Glycerin-Lösungen sind in der Tabelle 1, diejenigen in den anderen Lösungsmitteln in der Tabelle 2 aufgeführt, wobei überall die Fluoreszenzausbeute der Lösung der ursprünglichen Konzentration (α_0) als Einheit angenommen, für die anderen Konzentrationen aber die Verhältnisse der Ausbeuten zur Fluoreszenzausbeute der ursprünglichen Lösung (α/α_0) gegeben sind.

Wir können also feststellen, daß eine 15- und 300 malige Zähigkeitszunahme die Fluoreszenzauslöschungskurve fast nicht verändert. Dies

Tabelle 1. Die Auslöschung der Fluoreszenz von Eosin G und von Fluorescein in zähen Lösungen.

Farbstoff	Eosin G			Fluorescein**	
Lösungsmittel und η / c	Glycerin $\eta \simeq 7$	33,3 % Zuckerlösung in Glycerin $\eta \simeq 100$	50 % Zuckerlösung in Glycerin $\eta \simeq 2000$	Glycerin	50 % Zuckerlösung in Glycerin
$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	1,00	1,00	1,00	—	1,00
$1 \cdot 10^{-3}$	0,99	0,99	0,98	1,00	1,00
$2 \cdot 10^{-3}$	0,95	0,95	0,95	0,98	0,93
$4 \cdot 10^{-3}$	0,86	0,90	0,91	0,80	0,78
$8 \cdot 10^{-3}$	0,77	0,71	0,71	0,54	0,36
$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	0,63	0,50	0,52	0,22	0,23
$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	0,30	0,26	0,28	0,05	0,03

* Diese Angaben sind dem Autor liebenswürdigerweise von M. P. Wolarowitsch mitgeteilt.

** Bei der Herstellung der Fluoresceingrundlösung wurden 90 % (nach Volumen) Lösungsmittel, 10 % der NaOH-Wasserlösung von 1,5 normaler Konzentration und zwei Teile Fluoreszein (nach Gewicht) genommen; die übrigen Konzentrationen wurden durch Verdünnung dieser Lösung gewonnen. Solche Herstellung ließ natürlich η, besonders für konzentrierte Lösungen, etwas sinken.

Tabelle 2. Die Auslöschung der Fluoreszenz der Lösungen von Eosin G, Naphthalin rot, Rhodamin B und Erythrosin B.

Eosin G in Wasser		Naphtalin rot in Wasser		Rhodamin B in Wasser		Erythrosin B in Wasser		Erythrosin B in Aetylalkohol	
c	$\frac{a}{a_0}$	c	$\frac{a}{a_0}$	c	$\frac{a}{a_0}$	c	$\frac{a}{a_0}$	c	$\frac{a}{a_0}$
$0{,}3 \cdot 10^{-3}$	1,00	$0{,}3 \cdot 10^{-3}$	0,95?	$0{,}2 \cdot 10^{-3}$	1,00	$0{,}2 \cdot 10^{-3}$	1,00	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	1,00
$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	1,00	$0{,}4 \cdot 10^{-3}$	1,00	$0{,}3 \cdot 10^{-3}$	0,93	$0{,}3 \cdot 10^{-3}$	0,98	$1 \cdot 10^{-3}$	0,96
$1 \cdot 10^{-3}$	0,83	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	0,86	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	0,83	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	0,92	$2 \cdot 10^{-3}$	0,88
$2 \cdot 10^{-3}$	0,53	$1 \cdot 10^{-3}$	0,75	$1 \cdot 10^{-3}$	0,68	$1 \cdot 10^{-3}$	0,81	$3 \cdot 10^{-3}$	0,77
$4 \cdot 10^{-3}$	0,24	$2 \cdot 10^{-3}$	0,52	$2 \cdot 10^{-3}$	0,50	$3 \cdot 10^{-3}$	0,54	$5 \cdot 10^{-3}$	0,62
$8 \cdot 10^{-3}$	0,07	$4 \cdot 10^{-3}$	0,27	$4 \cdot 10^{-3}$	0,24	$5 \cdot 10^{-3}$	0,35	$10 \cdot 10^{-3}$	0,36
$12 \cdot 10^{-3}$	0,04	$8 \cdot 10^{-3}$	0,06	$8 \cdot 10^{-3}$	0,10	$10 \cdot 10^{-3}$	0,14	$20 \cdot 10^{-3}$	0,31
				$12 \cdot 10^{-3}$	0,04				

Resultat scheint der Theorie der Zusammenstöße zu widersprechen, da die Zähigkeitszunahme, indem sie den Diffusionskoeffizienten verringert, die mittlere Zwischenzeit zwischen der Erregung eines Moleküls und seinem nächsten Zusammenstoß mit einem anderen Molekül verlängert.

Es ist zu bemerken, daß das Vorhandensein von Zuckermolekülen in der Lösung die Fluoreszenzintensität etwas herabsetzt (die Fluoreszenzintensität des Eosin G betrug bei $c = 0{,}5 \cdot 10^{-3}$ in 50 %iger Zuckerlösung in Glycerin 93 % der Intensität der Eosinfluoreszenz in Glycerin bei derselben Konzentration und Temperatur).

§ 3. Die Untersuchung der Fluoreszenzspektren. Außer dem Charakter der Fluoreszenzauslöschungskurve kann auch die Untersuchung der Fluoreszenzspektren bei verschiedenen Konzentrationen einige Aufschlüsse über die Natur der Auslöschung geben. So hält W. L. Lewschin* die von ihm bei Konzentrationszunahme beobachteten Änderungen der Fluoreszenzspektren des Rhodulin orange N und des Fluoresceins in Zucker für ein Kennzeichen einiger in fluoreszierenden Molekülen vor sich gehenden Änderungen.

Einige Fälle von Änderungen der Fluoreszenzspektren wurden auch vom Verfasser beobachtet. So kommen bei Konzentrationszunahme merkliche Änderungen des Fluoreszenzspektrums von Eosin G in Glycerin und in Zuckerglycerinlösungen vor. Die Änderungen sind von annähernd gleichem Charakter in allen drei Fällen; darum führen wir hier als Beispiel nur einen Fall (Tabelle 3) an. Unbedeutende Änderungen gibt auch Fluorescein in den beiden untersuchten Fällen (Tabelle 4).

* W. L. Lewschin, l. c.

Tabelle 3. Eosin G in 50%iger Zuckerlösung in Glycerin.

c \ λ in mμ	517	525	535	548	560	573,5	589	609	627
Ursprüngl. Energieverteilg.*	12	42	83	114	80	47	23	10	4
$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
$1 \cdot 10^{-3}$	0,94	0,95	0,96	0,97	0,98	0,99	1,01	1,01	1,00
$2 \cdot 10^{-3}$	0,70	0,84	0,88	0,96	0,97	0,99	1,02	1,04	1,03
$4 \cdot 10^{-3}$	—	0,68	0,78	0,92	0,94	0,96	1,01	1,02	1,05
$8 \cdot 10^{-3}$	—	0,42	0,57	0,72	0,79	0,80	0,80	0,79	0,79
$12 \cdot 10^{-3}$	—	0,20	0,40	0,53	0,61	0,57	0,60	0,63	0,60
$20 \cdot 10^{-3}$	—	0,07	0,20	0,30	0,33	0,33	0,31	0,28	—

Tabelle 4. Fluorescein in 50%iger Zuckerlösung in Glycerin.

c \ λ	491	503	517	525	535	548	560	573,5	589	609
Ursprüngl. Energieverteilung	22	152	392	407	361	264	199	138	78	41
$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1.00	1,00	1,00
$1 \cdot 10^{-3}$	0,89	1,04	1,01	0,99	0,99	0,99	0,99	1,10?	1,01	0,97
$2 \cdot 10^{-3}$	0,80	0,89	0,94	0,93	0,92	0,93	0,95	0,99	0,99	1,00
$4 \cdot 10^{-3}$	0,38	0,71	0,78	0,79	0,78	0,78	0,79	0,82	0,81	0,75
$8 \cdot 10^{-3}$	0,16	0,34	0,39	0,38	0,36	0,36	0,36	0,39	0,33	0,34
$12 \cdot 10^{-3}$	0,12	0,23	0,26	0,24	0,24	0,23	0,23	0,24	0,22	0,21
$20 \cdot 10^{-3}$	—	0,02	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	—

Größere Änderungen der Fluoreszenzspektren sind für Erythrosin-B-Lösung in Ätylalkohol und für Rhodamin B in Methylalkohol (Tabellen 5 und 6 und Fig. 1) gefunden. Sichtlich bestehen diese Änderungen hauptsächlich in einer Verschiebung der Fluoreszenzspektren nach Rot.

Tabelle 5. Fluoreszenzspektrum von Erythrosin B in Äthylalkohol.

c \ λ	517	525	535	544,5	554	563,5	573,5	585	596,5	609	621,5
Ursprüngliche Energieverteilung	32	85	152	168	159	120	92	70	45	28	15
$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
$1 \cdot 10^{-3}$	0,83	0,89	0,92	0,91	0,93	0,97	0,97	0,99	1,00	1,00	1,01
$2 \cdot 10^{-3}$	0,70	0,74	0,79	0,78	0,83	0,88	0,89	0,90	0,95	0,95	1,00
$3 \cdot 10^{-3}$	0,58	0,63	0,66	0,69	0,74	0,82	0,84	0,84	0,87	0,88	0,96
$5 \cdot 10^{-3}$	0,45	0,49	0,49	0,51	0,60	0,70	0,71	0,72	0,73	0,75	0,87
$10 \cdot 10^{-3}$	—	0,15	0,19	0,21	0,30	0,47	0,49	0,50	0,49	0,51	0,65
$20 \cdot 10^{-3}$	—	0,05	0,09	0,13	0,23	0,38	0,47	0,49	0,47	0,47	0,59

* Diese Verteilung wurde für eine dünne (3,1 mm) Schicht der Lösung von der Konzentration $3 \cdot 10^{-5}$ erhalten.

Tabelle 6. Fluoreszenzspektrum von Rhodamin B in Methylalkohol (Maximalintensitäten als Einheit angenommen).

c \ λ	560	565,5	570	573,5	578	582,5	589	594	599	609
$3 \cdot 10^{-4}$	0,70	0,92	1,00	1,00	0,92	0,85	0,66	0,54	0,42	0,27
$2 \cdot 10^{-2}$	0,44	0,69	0,87	0,95	1,00	0,98	0,91	0,80	0,74	0,53
$5 \cdot 10^{-2}$	0,39	0,69	0,82	0,91	0,96	1,00	0,91	0,80	0,72	0,52

Endlich blieben in den untersuchten wässerigen Eosin-G-, Rhodamin-B-, Naphthalin-rot- und Erythrosin-B-Lösungen die Fluoreszenzspektren bei Konzentrationszunahme unverändert. Als Beispiel sind entsprechende Messungen für Erythrosin B in der Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7. Unveränderlichkeit der Fluoreszenzspektren von Erythrosin B in Wasser.

c \ λ	517	525	535	544,5	554	563,5	573,5	589	609
$0{,}2 \cdot 10^{-3}$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
$0{,}3 \cdot 10^{-3}$	0,95	0,96	0,98	0,96	0,98	0,97	0,96	0,96	1,05?
$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	0,89	0,90	0,93	0,92	0,95	0,92	0,93	0,83	0,97
$1 \cdot 10^{-3}$	0,79	0,78	0,82	0,82	0,82	0,84	0,81	0,82	0,82
$3 \cdot 10^{-3}$	0,55	0,50	0,55	0,54	0,55	0,54	0,53	0,53	0,56
$5 \cdot 10^{-3}$	0,37	0,35	0,36	0,35	0,36	0,36	0,33	0,34	0,33
$10 \cdot 10^{-3}$	—	0,14	0,15	0,15	0,16	0,15	0,12	0,12	—

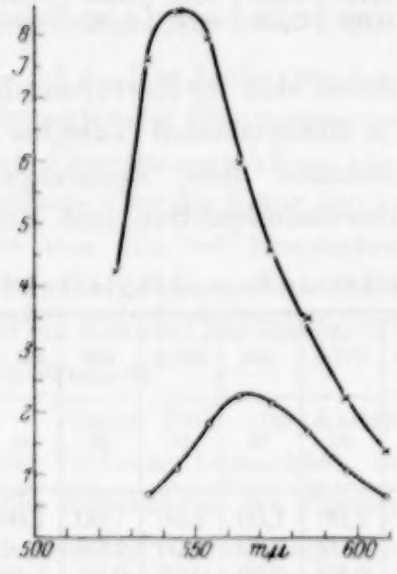


Fig. 1. Die Fluoreszenzspektren von Erythrosin B in Äthylalkohol.
× — $c = 5 \cdot 10^{-4}$, ○ — $c = 2 \cdot 10^{-2}$.

Auf Grund der Untersuchung der Fluoreszenzspektren kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Bei Zunahme der Farbstoffkonzentration wird in vielen Fällen eine Änderung des Fluoreszenzspektrums beobachtet.

2. Der Charakter der Änderungen von Eosinfluoreszenzspektren hängt von der Zähigkeit der Lösungen nicht ab. Das scheint zu beweisen, daß die Veränderung der Spektren durch chemische Veränderungen der Farbstoffmoleküle, nicht aber durch Zusammenstöße der erregten und nicht erregten Moleküle verursacht wird.

3. Eine verhältnismäßig langsame Fluoreszenzauslöschung wird in einigen nicht zähen Lösungsmitteln von einer Verschiebung des Fluoreszenzmaximums nach Rot begleitet. Es ist möglich, daß in dieser Verschie-

bung die Zusammenstöße der erregten und nicht erregten Moleküle eine bedeutende Rolle spielen, die einen Teil der Lichtenergie in andere Energiearten überführen und dadurch die Größe des Fluoreszenzlichtquantums verringern*.

§ 4. Untersuchung der Absorptionsspektren. Die Änderungen der Absorptionsspektren von wässerigen Lösungen der fluoreszierenden Farbstoffe bei Konzentrationszunahme sind seinerzeit von B. Söderborg** und van der Plaats*** angegeben. Diese Änderungen werden auf ein Sinken des Grundmaximums und auf ein Anwachsen eines wenig bemerkbaren Vorsprungs am kurzwelligen Teile des Absorptionsspektrums zu einem selbständigen Maximum zurückgeführt, das manchmal sogar das Grundmaximum übertrifft. In der letzten Zeit ist von W. L. Lewschin**** eine Untersuchuug der Absorptionsspektren wässeriger Fluoresceinlösungen ausgeführt, die gezeigt hat, daß merkliche Änderungen der Absorptionsspektren etwa bei derselben Konzentration beginnen, bei welcher die Fluoreszenzauslöschung beginnt.

Der Verfasser des vorliegenden Artikels beobachtete Absorptionsspektren einiger Farbstoffe, indem er zugleich die Charaktere der Fluoreszenzauslöschung klarzustellen versuchte. Die bei großen Konzentrationen zu beobachtenden Änderungen der Absorptionsspektren von wässerigen Lösungen fluoreszierender Farbstoffe wurden weiter mit den bei Adsorption der Farbstoffe durch Kolloidteilchen stattfindenden Änderungen verglichen.

Bei der Adsorption der Farbstoffe durch Kolloidteilchen, die von Änderungen des Absorptionsspektrums begleitet wird, sinkt, wie bekannt†, die Fluoreszenzfähigkeit des Farbstoffes wie bei Zunahme der Farbstoffkonzentration. Wenn man annimmt, daß eine Änderung des Absorptionsspektrums eines Farbstoffes bei Zunahme seiner Konzentration durch Polymerisation verursacht wird (das ist die einfachste Erklärung der zu beobachtenden Änderungen), kann man erwarten, daß die Änderungen der Absorptionsspektren sowohl im Falle einer Adsorption des Farbstoffes, als auch im Falle einer Zunahme seiner Konzentration ähnlich sind, da

---

* Übrigens kann solch eine Verschiebung des Fluoreszenzmaximums auch durch Polymerisation der Farbstoffmoleküle verursacht werden.

** B. Söderborg, Ann. d. Phys. **41**, 381, 1913.

*** B. J. van der Plaats, ebenda **47**, 429, 1915.

**** W. L. Lewschin, l. c.

† B. Iljin, Die Molekularkräfte und ihre elektrische Natur, 1929, S. 378 (russisch).

die Natur der Kräfte der Molekularverbindung bei Polymerisation und bei Adsorption gleich ist*.

Die Resultate der parallelen Untersuchung der Absorptionsspektren bei großen Konzentrationen und derjenigen bei Adsorption sind in den

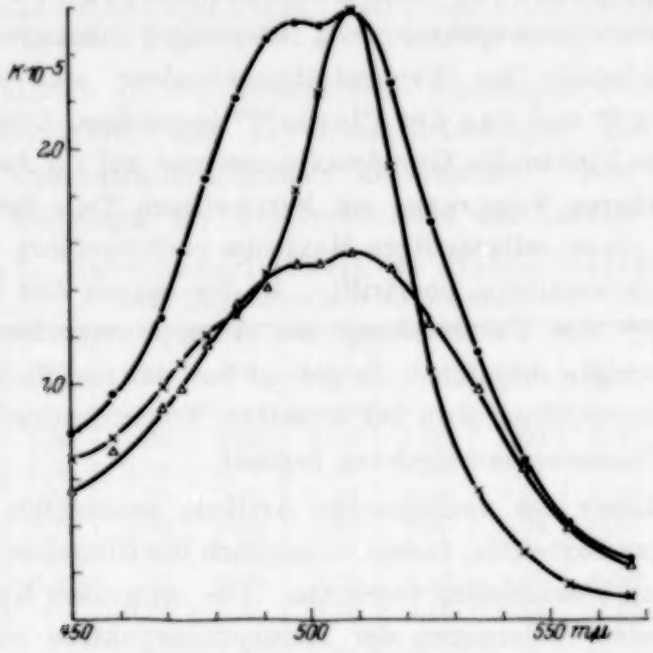


Fig. 2. Die Absorptionsspektren der wässerigen Lösungen von Eosin G.
× — $c = 5 \cdot 10^{-5}$,
□ — $c = 2 \cdot 10^{-3}$ (relative Messungen),
● — $c = 5 \cdot 10^{-5}$ + 0,25 % Sol $Al(OH)_3$ (Fluoreszenzintensität 0,06 norm.).

Fig. 2 und 3 wiedergegeben**; als Adsorbent wurde dabei das Sol des Hydrataluminiumoxyds angewandt. Außerdem sind in die Fig. 4 Absorptionsspektren von Rhodamin B bei verschiedenen Konzentrationen eingezeichnet.

* Man könnte glauben, daß die zu beobachtenden Änderungen der Absorptionsspektren bei Adsorption nicht durch eine Wirkung der Adsorptionsmolekularkräfte, sondern vielmehr durch eine sehr große Konzentration der Farbstoffmoleküle auf der Oberfläche der Kolloidteilchen verursacht wird. Eine von dem Verfasser unternommene Experimentaluntersuchung hat gezeigt, daß dieselben Spektrumsänderungen auch in dem Falle stattfinden, wo die Farbstoffkonzentration so gering ist, daß eine große oberflächliche Konzentration ausgeschlossen ist [das Absorptionsspektrum von Eosin G unterscheidet sich z. B. bei $c = 5 \cdot 10^{-5}$ und 0,1 % Sol $Al(OH)_3$ wenig vom Absorptionsspektrum des Eosin G bei $c = 5 \cdot 10^{-6}$ und 0,75 % Sol $Al(OH)_3$].

** Da der Verfasser sich die Aufgabe gestellt hatte, den Charakter von Veränderungen der Absorptionsspektren bei Konzentrationszunahme und bei Adsorption zu vergleichen, strebte er keine allzu große Genauigkeit der Messungen an.

Außer den oben erwähnten Farbstoffen wurden auch Erythrosin B und Eosin B A in gleicher Weise untersucht; die Resultate dieser Untersuchungen sind den Angaben für Eosin G und Naphthalin rot ganz ähnlich.

Bevor wir zu einer Analyse der gewonnenen Resultate übergehen, erinnern wir daran, daß in allen angeführten Fällen eine sehr rasche Fluoreszenzauslöschung stattfindet (§ 2). Parallel damit sehen wir bei allen untersuchten Farbstoffen bedeutende Veränderungen der Absorptionsspektren bei großen Konzentrationen. Diese Änderungen sind im allgemeinen von gleichem Charakter und bestehen im Auswachsen des zweiten Maximums und im Sinken des Grundmaximums (bei Söderborg ein Eosin- und Erythrosinfall). Ein besonders grelles Beispiel der Veränderung der Absorptionsspektren weist Rhodamin B auf, für das schon bei der Konzentration $8 \cdot 10^{-3}$ das zweite Maximum überwiegt.

Andererseits beobachteten wir ähnliche Veränderungen der Absorptionsspektren für Farbstoffe, auf deren Teile von Molekülen die Adsorptionsmolekularkräfte einwirken. Ein Sinken des Maximums findet in allen Fällen statt. Ein Auswachsen des zweiten Maximums ist weniger deutlich, kann je-

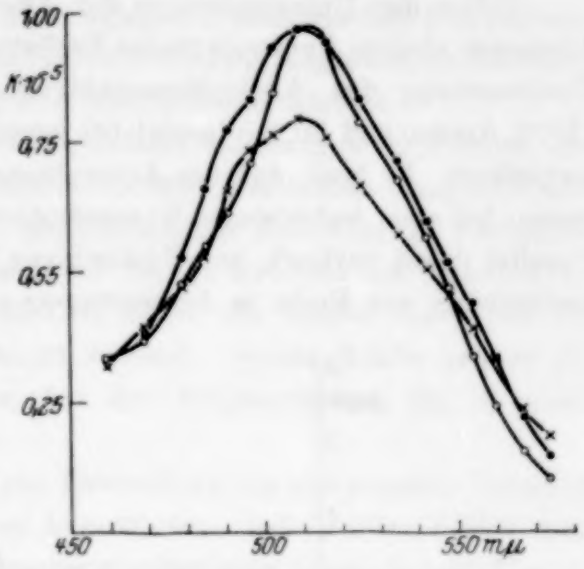


Fig. 3. Die Absorptionsspektren der wässerigen Lösungen von Naphthalin rot.
○ — $c = 1 \cdot 10^{-4}$,
● — $c = 16 \cdot 10^{-3}$ (relative Messungen),
× — $c = 1 \cdot 10^{-4} + 0{,}9\,\%$ Sol $Al(OH)_3$ (Fluoreszenzintensität 0,18 norm.).

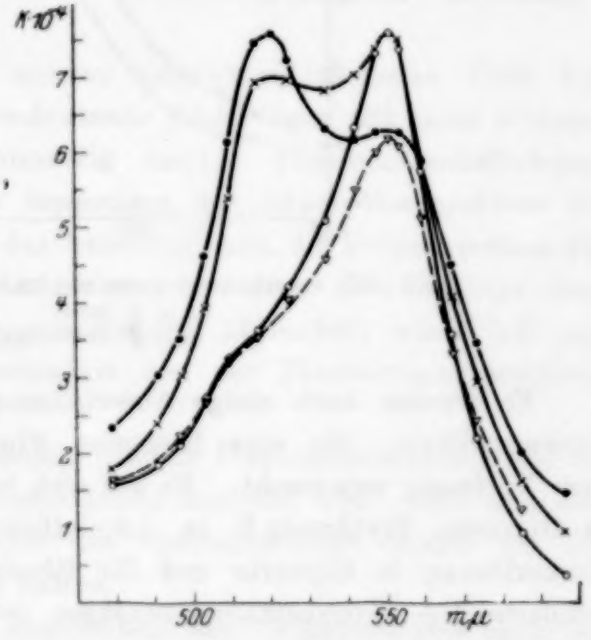


Fig. 4. Die Absorptionsspektren der wässerigen Lösung von Rhodamin B.
○ — $c = 5 \cdot 10^{-5}$,
▽ — $c = 2 \cdot 10^{-4}$,
× — $c = 2 \cdot 10^{-3}$ (relative Messungen),
● — $c = 2 \cdot 10^{-2}$ (relative Messungen).

doch in einigen Fällen (Eosin G) verfolgt werden; in allen anderen Fällen aber findet ein „Verwaschen" des Fluoreszenzmaximums statt.

Neben den Untersuchungen der Absorptionsspektren der wässerigen Lösungen einiger fluoreszierender Farbstoffe wurde von Söderborg eine Untersuchung des Absorptionsspektrums von Eosin in Acetonwasser (70 % Aceton und 30 % Wasser) bei verschiedener Farbstoffkonzentration ausgeführt. Er fand, daß das Absorptionsspektrum von Eosin in Acetonwasser bei einer bedeutenden Konzentrationszunahme nicht verändert wird. Parallel damit verläuft, wie Söderborg bemerkt, auch die Fluoreszenzauslöschung von Eosin in Acetonwasser sehr langsam.

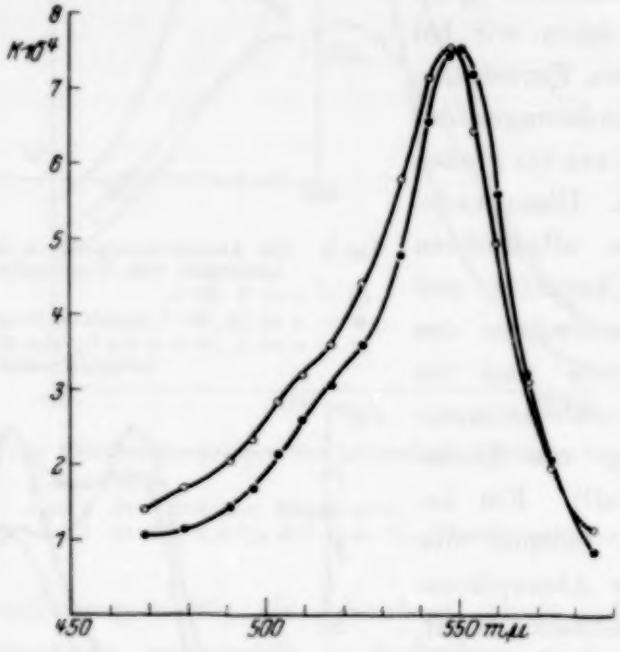


Fig. 5. Die Absorptionsspektren von Rhodamin B in Methylalkohol.
○ — $c = 2 \cdot 10^{-4}$,
● — $c = 2 \cdot 10^{-2}$ (relative Messung).

Es wurden auch einige Absorptionsspektren der Farbstoffe in den Lösungsmitteln, die eine langsame Fluoreszenzauslöschung bedingen, vom Verfasser untersucht. Es hat sich herausgestellt, daß für Eosin G in Glycerin, Erythrosin B in Äthylalkohol, Eosin B A in 33,3 %iger Zuckerlösung in Glycerin und für Rhodamin B in Methylalkohol eine hundertmalige Konzentrationszunahme (von $2 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-2}$) die Absorptionsspektren fast nicht verändert. Bedeutendere Änderungen der Absorptionsspektren wurden bei Rhodamin B (Fig. 5) beobachtet, aber sie können keineswegs mit denjenigen des Absorptionsspektrums des Rhodamins B in Wasser verglichen werden.

Wenn wir das in diesem Paragraphen Gesagte zusammenfassen, können wir folgendes feststellen:

1. In allen beobachteten Fällen entspricht einer raschen Fluoreszenzauslöschung eine bedeutende, einer verhältnismäßig langsamen Auslöschung dagegen eine geringe Änderung des Absorptionsspektrums.

2. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die Änderungen der Absorptionsspektren bei Konzentrationszunahme von etwa demselben Charakter sind wie in dem Falle der durch Kolloidteilchen absorbierten Farbstoffe. Daher drängt sich der Schluß auf, daß die Änderungen der Absorptionsspektren bei großen Konzentrationen durch die Kräfte, die denen der Adsorption ähnlich sind, verursacht werden. Solche Kräfte können nur diejenigen sein, die irgendeine Art der Polymerisation der Moleküle hervorbringen.

§ 5. Schluß. Indem wir zur Beurteilung der gewonnenen Resultate übergehen, müssen wir vor allem hervorheben, daß in allen Fällen einer verhältnismäßig langsamen Fluoreszenzauslöschung (Eosin G und Fluorescein in Glycerin, Erythrosin B in Äthylalkohol, Rhodamin B in Methylalkohol usw.) eine Änderung des Fluoreszenzspektrums bei großen Konzentrationen beobachtet wird. Im Falle einer verhältnismäßig raschen Fluoreszenzauslöschung pflegt das Fluoreszenzspektrum unverändert zu bleiben.

Die Absorptionsspektren werden umgekehrt im ersten Falle fast nicht verändert und erleiden bedeutende Änderungen mit einer Konzentrationszunahme bei verhältnismäßig rascher Fluoreszenzauslöschung. Dabei sind diese Änderungen denjenigen der Absorptionsspektren bei Adsorption ganz ähnlich, und das berechtigt uns, die Polymerisation der Moleküle für die Ursache der Änderungen zu halten. Der Umstand aber, daß bei Adsorption Fluoreszenzauslöschung beobachtet wird, läßt uns glauben, daß auch die Polymerisation von der Fluoreszenzauslöschung begleitet werden muß.

Im Falle einer verhältnismäßig raschen Fluoreszenzauslöschung, die von Änderungen des Absorptionsspektrums begleitet wird, kann man also die Polymerisation der Moleküle des fluoreszierenden Stoffes für die Grundursache der Auslöschung halten.

Das schließt freilich eine Möglichkeit des Vorhandenseins auch von anderen nebensächlichen Faktoren, die die Fluoreszenzausbeute beeinflussen (z. B. der Zusammenstöße erregter und nicht erregter Moleküle), nicht aus

Was den Fall betrifft, wo die Absorptionsspektren bei großen Konzentrationen unverändert oder fast unverändert bleiben, so lassen uns die

Änderungen der Fluoreszenzspektren auch hier das Vorhandensein einer Polymerisation der Farbstoffmoleküle annehmen. Die Geringfügigkeit der Änderungen der Absorptionsspektren kann nicht die Unmöglichkeit einer solchen Polymerisation beweisen, zumal die meisten organischen Farbstoffe auch im Ultraviolett Absorptionsstreifen haben und der Konzentrationseinfluß auf diese noch nicht erforscht ist. Doch ist wohl der Polymerisationscharakter in den beiden Fällen nicht identisch; wenn man im ersteren Falle glauben kann, daß der fluoreszierende Mechanismus der assoziierten Moleküle vollständig vernichtet ist, so ist er wohl im letzteren Falle nur etwas „gestört". Es ist möglich, daß bei einer Assoziation der Farbstoffmoleküle zu Gruppen auch die Auflösermoleküle eine aktive Rolle spielen, indem sie einen Bestandteil der Polymolekulargruppen bilden.

Jedoch können wir annehmen, daß die Zusammenstöße erregter und nicht erregter Moleküle, die die Lichtenergie vollständig oder teilweise in andere Energiearten überführen, in einzelnen Fällen einen genügend merklichen Einfluß auf die Fluoreszenzausbeute ausüben.

Die vorliegende Arbeit ist im Kolloidchemischen Laboratorium des Landwirtschaftlichen Instituts Woronesh ausgeführt. Dem Direktor dieses Laboratoriums, Herrn Prof. A. W. Dumanski, spreche ich meinen herzlichsten Dank für die mir zur Verfügung gestellten notwendigen Mittel und für die mir erteilten schätzenswerten Unterweisungen aus. Ich danke auch Herrn W. L. Lewschin innigst für eine ganze Reihe sehr anregender Ratschläge.

Vermeidung von Verunreinigungen der Antikathode in zerlegbaren Elektronenröntgenröhren während des Betriebes.

Von **H. Seemann, P. Gallitelli** und **O. Kantorowicz** in Freiburg i. Br.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. Oktober 1929.)

Die Möglichkeit, mit Elektronenröhren saubere Röntgenspektren zu erzielen, wird untersucht. Es wird gezeigt, daß bei gutem Vakuum, wie es mit neuzeitlichen Vakuumanlagen leicht erreichbar ist, kein Niederschlag des Glühdrahtmetalles (Wolfram, Molybdän) auf der Antikathode nachweisbar ist. Die bisherigen Fehlerquellen dürften mangelhafte Vakuumanlagen (Fettschliffe) und fehlerhafte Pumpverfahren gewesen sein. Zur Herstellung reiner metallischer Antikathoden wird empfohlen, wenn möglich, auf die Antikathode chemisch reine Niederschläge der betreffenden Metalle elektrolytisch aufzubringen. Diese Niederschläge können auch gegebenenfalls als rauhe Unterlage zum Einreiben der Analysenpräparate bei der Emissionsanalyse gut geeignet sein, insbesondere rauhe Kupferniederschläge.

Es ist öfters behauptet worden, daß Elektronenröntgenröhren dadurch den Ionenröhren unterlegen seien, daß das Spektrum nicht nur die typische Strahlung der Antikathode zeigt, sondern auch Strahlen enthält, die dem Material des Glühfadens und der Fokussierungseinrichtung entstammen*. In der Tat zeigt z. B. das bei H. Seemann und K. F. Schotzky abgebildete** Spektrum einer abgeschmolzenen technischen Röntgenröhre mit Chromanode erhebliche Strahlung von Eisen und Kupfer. Daß aber auch reine Spektren abgeschmolzener Röntgenröhren, selbst solcher von sehr hohem Gebrauchsalter, herstellbar sind, beweisen noch nicht veröffentlichte Messungen von F. A. Schneider, Göttingen, und anderen*** an Röhren der Fabrik C. H. F. Müller mit Eisen- und Molybdänantikathode. Wir versuchten nun auch mit zerlegbaren Elektronenröhren mit Kupfer- und Molybdänantikathode saubere Röntgenspektren zu erzeugen.

Hierbei gingen wir von der bekannten Tatsache aus, daß Kathodenmaterial nur bei schlechtem Vakuum merklich zerstäuben kann. Wenn es gelingt, von vornherein ein gutes Vakuum zu erzeugen und eine solche

---

* Siehe Karl Becker und Fritz Ebert, Metallröntgenröhren. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., 1925, S. 25; R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Berlin, Julius Springer, 1927, S. 109.

** ZS. f. Phys. **55**, 262, 1929.

*** Erscheinen demnächst in ZS. f. phys. Chem. 1929/30.

Pumpgeschwindigkeit aufrechtzuerhalten, daß auch die durch auftreffende Kathodenstrahlen frei gemachten Gase schnell abgesaugt werden, sollte keine wesentliche Zerstäubung eintreten.

Die Vorsichtsmaßregel, einen neuen Glühfaden langsam zu erwärmen und die Spannung erst an die Röhre zu legen, wenn er einige Minuten geglüht hat, wird als selbstverständlich vorausgesetzt. Bei gebrauchten Glühdrähten bzw. Kathoden kann aber, wie sich zeigte, auch schnell erhitzt und sofort Spannung angelegt werden.

Zur Erzielung dieser hohen Pumpgeschwindigkeit erschien besonders die abgebildete Anordnung von H. Seemann geeignet. Auf eine vierstufige Quecksilberdampfpumpe, die an einem stabilen Stativ hängt, das als Vorvakuumkessel ausgebildet ist, wird mit Gummidichtung und Hebeldruckverschluß ein stählernes Winkelrohr gesetzt, das im Innern ein etwa 30 cm langes Ausfriergefäß birgt. An dieses Winkelrohr wird der Metallkörper eines Philipsrohres angeschraubt. So erreicht man, daß vom oberen Schliffende bis zur Röhre eine Leitung von nur 25 cm Länge bei mindestens 5 qcm Querschnitt besteht. Die Antikathode ist von unten in den Chromstahlkörper der Röhre eingeschraubt. Die Strahlung tritt horizontal durch ein Aluminiumfenster aus. Die Kathode, die durch eine etwa 30 cm lange Glasröhre eingeführt wird, trägt am unteren Ende einen Glühfaden, den man bequem innerhalb weniger Minuten auswechseln kann. Er wird umgeben von einem hohlspiegelförmigen Kupferklotz, der zur Fokussierung dient, und der etwa 1 bis 1,5 cm über der Antikathode steht. Antikathode, Röhrenkörper und unterer Befestigungsring der Glasröhre sind von Kühlkanälen durchzogen, die hintereinandergeschaltet wurden. Die einzelnen Dichtungsstellen werden mit Gummi- oder Zinn-Bleiringen abgedichtet. Alle Teile wurden sorgfältig geputzt, was bei der weitgehenden Zerlegbarkeit keine Schwierigkeiten bereitete. Hierzu rieben wir erst mit Leichtbenzin, dann mit Alkohol ab und entfernten die etwa zurückgebliebenen Fasern der Lappen mit Seidenpapier. Nach dem Putzen wurden die Teile nicht mehr mit bloßer Hand angefaßt und in Seidenpapier eingeschlagen bis zur Montage aufbewahrt. Die Antikathoden wurden mit neuem Schmirgelpapier abgeschliffen. Hierbei wurde darauf geachtet, daß kein Fremdmetall von den Schraubstockbacken übertragen wurde. Die Molybdänantikathode, die einen Klotz aus Molybdän trägt, der in Kupfer gefaßt ist, das wiederum in einen Chromstahlkörper eingepreßt ist, wurde nur in der Mitte durch kreisende Bewegung eines kleinen Korken mit aufgelegtem Schmirgel gesäubert, ohne daß hierbei Kupfer vom Rande übertragen werden konnte. Nachdem der Schmirgel-

staub durch Abwischen entfernt war, wurden die Oberflächen noch mit Salpetersäure abgebeizt.

Etwa 15 bis 20 Minuten nach dem Zusammensetzen war die Röhre evakuiert. Das Austreiben der Gase und Dämpfe wurde dadurch vorgenommen, daß durch die Kühlkanäle und einen um das Glasrohr gewickelten Gummischlauch etwa eine viertel Stunde lang heißes Wasser

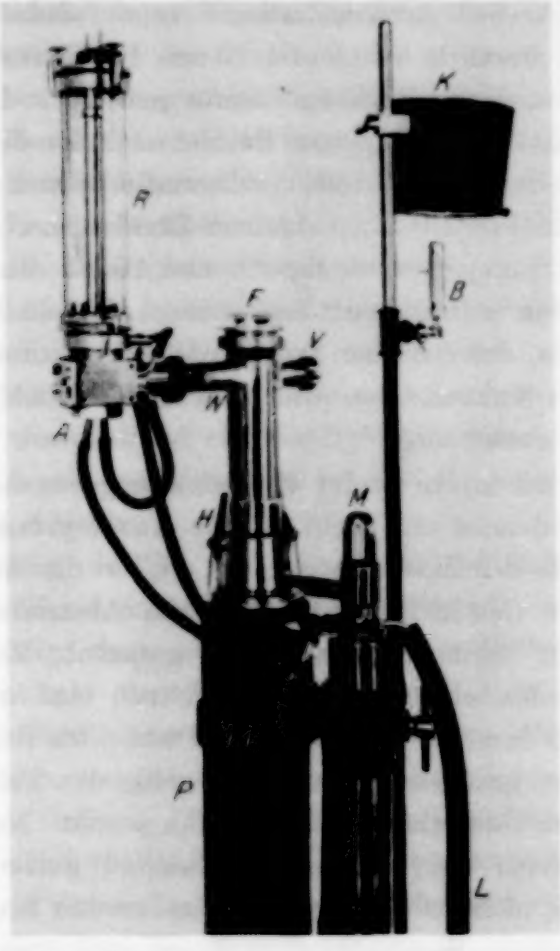


Fig. 1. Anordnung des Röntgenrohres.
A Antikathode mit Kühlleitungen, *R* Glasröhre, im Innern die Kathode, *W* Röhrenwinkel mit Ventil *V* und Ausfriergefäß *F*, *H* Hebelverschluß, *P* vierstufige Gaedepumpe, *M* Manometer auf dem Vorvakuumkessel, der als Stativ ausgebildet ist, *K* Kochgefäß mit Brenner *B* zum Ausheizen, *L* Leitung zur Vorpumpe.

geleitet wurde. Die Heißwasseranlage ist leicht abnehmbar an dem Pumpenstativ befestigt. In der Fig. 1 ist oben rechts der Gasbrenner *B* und der Wasserkessel *K* erkennbar. Die Heizschlauchleitung ist nicht abgebildet. Zugleich wurde der Glühfaden langsam angeheizt und so auch die Kathode, insbesondere der Fokussierungsaufsatz stark erhitzt.

Wenn die Röhre einmal erhitzt, evakuiert und in Gebrauch genommen war, konnte bei einem Auswechseln der Antikathode die Heißwasserheizung fortfallen. In diesem Falle wurde die Antikathode zunächst nicht an die Kühlung angeschlossen und die Röhre in Betrieb gesetzt. Die Antikathode erhitzt sich dadurch innerhalb weniger Minuten auf 100 bis 200° C. Das Ausheizen des Fadens konnte in diesem Falle auf wenige Sekunden beschränkt bleiben.

Um ein Anstechen der Antikathode zu verhindern, arbeiteten wir auf einen breiten Brennfleck von etwa 6 mm Durchmesser hin. Bei dem angegebenen Abstand der Kathode konnte man dies dadurch erreichen, daß der Glühdraht ziemlich genau im Scheitel der Kalotte des Fokussierungsaufsatzes liegt. Die Größe des Brennflecks und seine Lage wurde während des Betriebes mit einer kleinen Lochkamera mit Leuchtschirm beobachtet. Die Pumpgeschwindigkeit und damit die Dichtigkeit und Entgasung konnten schnell mit dem kurzen Quecksilbermanometer *M* beobachtet werden, das zwischen Pumpe und Vorvakuum eingeschaltet ist. Um die Güte des Vakuums zu prüfen, wurde wie üblich an die kalte Kathode Hochspannung angelegt.

Damit nun bei einem wider Erwarten ungenügenden Vakuum zerstäubendes Kathodenmaterial nicht auf die Anode gelangte, wandten wir einigemal folgende Schutzvorrichtung an. Über die Antikathode wurde mit Hilfe kleiner Gewichte ein Streifen aus Aluminiumfolie von etwa 7 μ Dicke und der Breite des Brennflecks gespannt. Zum Betrieb wurde dieser Schutzstreifen einfach dadurch entfernt, daß er mit Hilfe der Kathodenstrahlen durchgebrannt wurde. Die beiden Hälften fallen dann, von den Gewichten gezogen, herunter und geben den Teil der Antikathode frei, der nicht von Gasentladungen getroffen wurde. Nachdem die Röhre einigemal in Betrieb war, hatten wir dauernd gutes Vakuum, so daß diese Vorrichtung nicht mehr angewandt zu werden brauchte.

Zur Spektralaufnahme wurde ein Seemannspektrograph* nach der Schneiden- oder Lochkameramethode verwandt, wie ihn W. F. Jahr, F. A. Schneider und A. Winkel näher beschrieben** haben. Ein Uhrwerk schwenkte die ganze Apparatur um den gewünschten Winkelbetrag von 5 bis 20°. Der Abstand Schneide–Platte ist wählbar zu 75, 150 oder 300 mm. Wir verwandten doppelseitig gegossene Doneofilme mit Hauff-Methol-Hydrochinonentwickler.

---

* H. Seemann, Phys. ZS. **27**, 10, 1926.

** Erscheint demnächst in der ZS. f. phys. Chem.

Die Versuche lassen sich einteilen in drei Gruppen:

1. Kupferantikathode mit Wolframglühdraht,
2. Kupferantikathode und Molybdänglühdraht,
3. Molybdänantikathode mit Wolfram- und Molybdänglühdraht.

Die Kupferantikathode war aus technischem Elektrolytkupfer. Die ersten Aufnahmen zeigten neben den Kupferlinien auch noch schwache Beimengungen von W, Ni, As, jedoch kein Fe. Das Auftreten von W-Linien wurde durch die beschriebenen Vorsichtsmaßregeln verhindert. As und Ni wurden durch Verkupfern der Antikathode in einem $CuSO_4$-Bade bei 2 Volt beseitigt. Der relativ grobkörnige Niederschlag — Kupfercyanbäder geben blanke Niederschläge — dürfte auch vorteilhaft die künstliche Aufrauhung der Antikathode ersetzen, die zum Einreiben von Analysenpräparaten in die Kupferoberfläche meistens benutzt zu werden pflegt. Das meist geübte Abfeilen und Abätzen führt außerdem zum baldigen Verbrauch der Antikathode, die eine bestimmte Länge auf wenige Millimeter genau beibehalten muß, damit der Brennfleck hinreichend genau an derselben Stelle in der Röntgenröhre liegt. Das Verkupfern in einem kleinen Becherglas, über dessen Rand ein Kupferblechstreifen oder auch nur ein Kupferdraht als Anode geklemmt ist, ist für die Mehrzahl der Benutzer bequemer als das Abfeilen.

Die Vermutung, daß As und Ni dem Glühdrahthalter entstammen könnten, der aus Nickel unbekannten Reinheitsgrades besteht, erwies sich als nicht stichhaltig, denn ein Verkupfern des Halters mitsamt eingesetztem Glühdraht war ohne Einfluß auf diese Linien.

Eine Kontrollaufnahme von 5 Minuten Expositionszeit bei einem Abstand von 75 mm und Schwenkbereich 20^0, umfassend Cu-K-Strahlung erster und zweiter Ordnung (Steinsalzkristall, Lochkameramethode), zeigt bereits Überexposition von Cu $K\,l\,\alpha$. Die sofort anschließend vorgenommene Aufnahme mit einer Stunde Dauer zeigt außer den sehr stark überbelichteten Cu-Linien noch eine Spur von Eisenlinien, nicht jedoch die früheren Beimengungen W, Ni, As. Das Auftreten von Eisen erklärt sich wohl aus einer Verunreinigung der $CuSO_4$-Lösung. Vor dem Verkupfern fand sich keine Spur von Eisen- oder Chromlinien, trotzdem die Wände des Innenraumes der Röhre nur teilweise aus Kupfer, sonst aus 40 % Chromstahl bestanden.

Nun verwandten wir 0,25 mm starken Molybdändraht als Glühkathode. Auf einer Probeaufnahme von 5 Minuten Dauer bei 10^0 Schwenkbereich von Mo K erster Ordnung bis Cu K erster Ordnung ist wiederum Cu K_α bereits überexponiert. Eine folgende Aufnahme von 30 Minuten Dauer zeigt keine Spur von Mo-Linien.

Nun versuchten wir die Kathode dadurch gewaltsam zu zerstäuben, daß wir während des Hochspannungsbetriebes durch ein am Röhrenwinkel angebrachtes Ventil Luft einströmen ließen, bis der Druck auf einige Millimeter Hg-Säule angestiegen war. Man konnte dann sehr gut an der Farbe und Form der leuchtenden Entladungen das rasche Fortschreiten der Evakuierung beobachten. Der in beiden Richtungen durch die Röhre fließende Strom dürfte dabei etwa 30 mA betragen haben, da der Vorschaltwiderstand und der Eigenwiderstand des Induktors eine höhere Kurzschlußstromstärke verhinderte. Nach fünfmaligem Lufteinlassen machten wir wieder unter den alten Bedingungen eine Aufnahme und fanden nun eine schwache Mo K_α-Linie erster Ordnung. Nach weiterem fünfmaligen Zerstäuben war die Mo K_α-Linie stärker, und auch die Mo K_β-Linie trat schwach hervor. Der Mo-Draht zeigte eine Verminderung des Durchmessers um 0,03 bis 0,05 mm. Man kann daraus die zerstäubte Mo-Menge auf etwa 1 mg schätzen.

Versuche mit einer neuen Mo-Antikathode der Firma Philips und Wolframdraht zeigten außer der erwünschten Mo K-Serie in erster, zweiter und dritter Ordnung auch noch sehr schwach W $L\alpha$ und die Cu $K\alpha$-Linie erster Ordnung. Wir ersetzten nun den Wolframdraht durch Molybdändraht und reinigten die Antikathode nochmals sehr sorgfältig. Trotzdem traten die Linien in gleicher Stärke wieder auf. Wie der Augenschein zeigt, ist der scharfbegrenzte Brennfleck auf dem eingelassenen Molybdänklotz nirgends näher als 3 mm an das Kupfer gekommen. Auch der Säureätzfleck berührt nirgends das Kupfer. Wenn also die Kupferstrahlung trotzdem auftritt, so muß es sich hier um Verunreinigung des Molybdäns handeln. Das Kennzeichen für Strahlen, die vom Kupferrande der Antikathode herrühren, wäre die über das Mo-Spektrum hinausreichende Länge der Cu-Linien. Wenn Mo- und Cu-Linien gleich lang erscheinen, stammen beide vom eigentlichen Brennfleck. Auch das Auftreten der Wolframstrahlung bei Benutzung von Mo-Glühdraht kann nur aus Verunreinigungen erklärt werden. Die Quelle der Verunreinigung liegt nicht nur im Gewinnungsverfahren der Metalle aus den Rohstoffen, sondern oft mehr in den Formgebungsarbeiten (Schmieden, Walzen, Ziehen, Stauchen, Pressen). Das recht harte Molybdän erfordert sehr harte Bearbeitungswerkzeuge, in deren Zusammensetzung Wolfram eine wichtige Rolle spielt. Die härtesten bestehen sogar fast ganz aus Wolfram (Wolframcarbide) und erfahren dennoch bei manchen Arbeiten eine erhebliche Abnutzung.

Wir arbeiteten immer mit möglichst engem Spalt von 0,05 bis 0,1 mm, um die Linien exakter identifizieren zu können. Außerdem wird

hierdurch die Schwärzung des kontinuierlichen Spektrums, nicht jedoch der Linien unterdrückt, so daß die Linien sich besser abheben.

Die übrigen Arbeitsbedingungen wurden absichtlich unvorteilhaft gewählt. Zur Kühlung wurde nur CO_2-Schneebrei benutzt statt flüssiger Luft, obwohl letztere unvergleichlich leichter und sicherer ein sauberes Hochvakuum liefert. Als Spannungsquelle diente ein Induktor, der an das städtische Wechselstromnetz angeschlossen war. Wir schätzen die Spannung nach der Parallelfunkenstrecke bei Entnahme von 4 mA zu 60 kV. Da kein Ventil vorgeschaltet war, mußte die Röhre bei entgegengesetzter Phase die volle induzierte Spannung aushalten, die merklich höher als die Klemmspannung bei Stromentnahme ist. Auch diese entgegengesetzte Spannung begüngstigt die Zerstäubung aller Wände des Entladungsraumes. Trotzdem ist sie nicht nachweisbar gewesen.

Obige Arbeit wurde im Anschluß an einen Kursus über röntgenspektroskopischen Technik ausgeführt, der teils im Radiologischen Institut der Universität, teils im Laboratorium des erstgenannten Verfassers abgehalten wurde.

Der Beweis, daß auch bei Aufbringen von stark gasenden Präparaten auf die Antikathode keine nachweisbare, mindestens aber keine störende Zerstäubung des Glühdrahtes oder irgendeines anderen Bestandteiles der Röntgenröhrenanlage auf den Brennfleck stattfindet, sofern nur die oben beschriebenen elementaren Vorbedingungen zur Aufrechterhaltung eines hinreichenden Vakuums erfüllt werden, wird demnächst veröffentlicht werden.

Nachsatz bei der Korrektur: Nach Abschluß der Arbeit erschien eine Untersuchung von Samuel K. Allison (Phys. Rev. **34**, 7—16, 1929, Juli-Heft), in der gleichfalls ein erfolgreiches Verfahren zur Vermeidung von Bestäubung der Antikathode mit dem Kathodenglühdrahtmetall beschrieben wird. Es besteht erstens darin, daß große Metallflächen im Entladungsraum überhaupt vermieden werden (keine Metallröntgenröhren), und zweitens im Durchströmen von Wasserstoff bei mäßigem Vakuum bei gleichzeitigem Stromdurchgang zwecks Entfernung des Wasserdampfes, der von den Wänden der Entladungsräume stammt. Unsere obigen in zwölfjähriger Übung bewährten Resultate zeigen, daß auch Metallröntgenröhren, ja gerade diese, mühelos ein wirkliches Hochvakuum erreichen lassen und daß so umständliche Verfahren wie das von Allison beschriebene durch einfaches Erhitzen auf nahe 100° ersetzt werden können.

Freiburg i. B., 28. September 1929.

Bemerkung über zwei Theoreme bei der Gasentartung.

Von **F. I. G. Rawlins** in Cambridge (Engl.).

(Eingegangen am 16. Oktober 1929.)

In einer Abhandlung von Bennewitz* wird die allgemeine Gleichung

$$pv = R\Phi(T, V)$$

benutzt, um eine Anzahl thermodynamischer Eigenschaften idealer Gase im Gebiet tiefer Temperaturen zu erörtern. In diesem Gebiet haben wir es aber mit (schwacher oder starker) Entartung zu tun, wenn man die Bose-Einsteinsche oder die Fermische Statistik zugrunde legt; auch ist klar, daß die Gleichungen bei höheren Temperaturen in die der klassischen Theorie übergehen müssen.

Die wirkliche Gestalt der Funktion $\Phi(T, v)$ ist gegeben durch:

$$\Phi = T\psi\left(\frac{C}{TV^{2/3}}\right), \tag{1}$$

wo ψ von der Dimension 0, d. h. C von der Dimension $[T^{-1}V^{-2/3}]$ ist. Ein Vergleich der Zustandsgleichung der idealen Gase gemäß der Bose-Einsteinschen** und der Fermischen*** Statistik mit der Funktion ψ zeigt, daß diese letztere tatsächlich allgemein genug ist, um die Resultate beider Statistiken zu umfassen.

Die im folgenden benutzte Abkürzung α ist durch die Gleichung definiert*:

$$\alpha = \frac{C}{TV^{2/3}} \cdot \frac{\psi'}{\psi}. \tag{2}$$

Für hohe Temperaturen geht ψ gegen 1 und α gegen 0, wie Bennewitz ausführlich dargelegt hat: Für

$$T \to \infty \begin{cases} \psi \to 1 \\ \alpha \to 0 \end{cases}. \tag{2a}$$

Nach diesen einleitenden Bemerkungen wenden wir uns nun unserer eigentlichen Absicht zu.

I. Der Joule-Kelvin-Effekt für ein degeneriertes Gas. Es ist wohlbekannt, daß bei einem Drosselungsvorgang, wie der Joule-Kelvin-Effekt es ist, die sogenannte „Enthalpie" („Gesamtwärme" oder „Wärmeinhalt")

$$H = U + pV$$

---

* K. Bennewitz, ZS. f. phys. Chem. **110**, 725, 1924.

** A. Einstein, Ber. d. Berl. Akad. 1924, S. 261 ff; 1925, S. 3 ff; S. 18 ff.

*** Vgl. z. B. Cl. Schaefer, Einführung i. d. theor. Phys., 2. Aufl., Bd. II., S. 643 ff.

(U = innere Energie) konstant bleibt; d. h.

$$dH = 0. \tag{3}$$

Unter Zugrundelegung der Bennewitzschen Funktion ψ findet man für die Enthalpie H eines degenerierten Gases, da nach dem Virialtheorem allgemein

$$pV = \tfrac{3}{5} U$$

ist, leicht den folgenden Ausdruck:

$$H = \tfrac{5}{3} RT \cdot \psi. \tag{4}$$

Also folgt, da $H = f(T, \psi)$:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{\psi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial \psi}\right)_{T} d\psi \cdot \tag{5}$$

Aus (4) ergibt sich weiter:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{\psi} = \frac{5}{2} R\psi,$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \psi}\right)_{T} = \frac{5}{2} RT.$$

Damit liefert die Bedingung (3):

$$\frac{dT}{T} = -\frac{d\psi}{\psi}$$

oder

$$T\psi = Const. \tag{6}$$

Für hohe Temperaturen folgt nach (2a) das klassische Ergebnis, daß bei dem Joule-Kelvin-Versuch keine Temperaturänderung idealer Gase eintritt. Gleichung (6) gilt allgemein für ein entartetes Gas und zeigt, daß in diesem Falle der Effekt von der Temperatur abhängt. Durch Spezialisierung der Funktion auf die Bose-Einsteinsche oder Fermische Statistik erhält man aus (6) leicht die in diesen beiden Fällen geltenden Gleichungen.

II. Das Mollier-Diagramm für ein degeneriertes Gas. Wenn man die Enthalpie H eines Gases als Funktion seiner Entropie S für eine Anzahl verschiedener Drucke p aufträgt, so erhält man eine Kurvenschar, deren Tangente $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$ proportional der absoluten Temperatur T ist. Im folgenden erörtern wir diese Größe $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$ für ein entartetes Gas auf der Grundlage der genannten Bennewitzschen Abhandlung.

Wir haben:

$$pV = RT \cdot \psi \tag{7}$$

und

$$C_p - C_v = R\psi \frac{(1-\alpha)^2}{1+\frac{2}{3}\alpha}, \tag{8}$$

sowie

$$p\,dV + V\,dp = R(T\,d\psi + \psi\,dT). \tag{9}$$

Da ψ eine Funktion von T und V ist, folgt:

$$\left(p + \frac{2}{3}\frac{RT\psi}{V}\alpha\right) dV = R\psi(1-\alpha)\,dT - V\,dp \tag{10}$$

und nach (7) und (8):

$$p\,dV = \frac{C_p - C_v}{1-\alpha}\,dT - \frac{v\,dp}{1+\frac{2}{3}\alpha}. \tag{11}$$

Dieser Ausdruck reduziert sich, da wir ihn nur für $dp = 0$ brauchen, auf:

$$p\,dV = \frac{C_p - C_v}{1-\alpha}\,dT. \tag{11a}$$

Nach dem I. Hauptsatze der Thermodynamik ist nun für eine isobare Zustandsänderung:

$$dq_p = C_p . dT,$$

und da $dS_p = \frac{dq_p}{T} = C_p \frac{dT}{T}$ ist, folgt für $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p$ der Wert:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p}. \tag{12}$$

Folglich ergibt sich aus der Definition der Enthalpie H:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = \frac{\frac{5}{2}R.\psi.(1-\alpha).T}{C_p}$$

oder:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(1+\frac{2}{3}\alpha\right). \tag{13}$$

Dies ist die allgemeine Gleichung für die Neigung der Kurven im Mollier-Diagramm; sie geht nach (2a) für hohe Temperaturen in die klassische Formel über:

$$\lim_{T=\infty}\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T. \tag{13a}$$

Durch Spezialisierung von α, d. h. von ψ, erhält man leicht die entsprechenden Formeln für die Bose-Einsteinsche bzw. Fermische Gasentartung.

Cambridge, 2. Oktober 1929.

Fernparallelismus und Wellenmechanik. I.

Von **Rascheo Zaycoff** in Sofia.

(Eingegangen am 21. Oktober 1929.)

Nach kurzer Besprechung der Versuche, die Einsteinsche einheitliche Feldtheorie zu modifizieren*, wird auf dem Boden des Fernparallelismus eine zylindrische fünfdimensionale Geometrie aufgebaut, die als Grundlage einer einheitlichen Feldtheorie angesehen werden darf. Sodann werden die Führungspotentiale der Materie in geeigneter Weise eingeführt, welche sich merklich von den bisherigen Versuchen in dieser Richtung unterscheiden. Die Bezeichnungen sind aus meinen früheren Mitteilungen übernommen.**

Das wesentlichste Kennzeichen der Einsteinschen Geometrie ist die Annahme einer starren Bindung der Vierbeine in den verschiedenen Raum-Zeitpunkten. Zwar ist die Metrik, welche vermöge der Größen

$$g_{\alpha\beta} = h_{\alpha m} h_{\beta m}$$

und deren gewöhnlichen Ableitungen beschrieben wird, beininvariant, aber die Torsion ist durch die Größen

$$\wedge_{\alpha\beta\gamma} = \left(\frac{\partial h_{\alpha m}}{\partial x^{\beta}} - \frac{\partial h_{\beta m}}{\partial x^{\alpha}}\right) h_{\gamma m}$$

ausgedrückt, welche beständig nur gegenüber überall gleichen Drehungen der Vierbeine sind. Nur die Komponenten des Krümmungstensors der Torsion, die den Komponenten des metrischen*** Krümmungstensors entgegengesetzt gleich sind****, bilden die einzigen beininvarianten Funktionen der $\wedge$-Größen und deren ersten Ableitungen. Es bilden also die Vierbeine ein starres, aber im ganzen drehbares Gefüge in der Raum-Zeitwelt. In diesem und nur in dem Falle sind die Beinkomponenten „$h_{\alpha m}$" bestimmte Koordinatenfunktionen. Sollten, wie H. Weyl meint, die Vierbeine in jedem Raum-Zeitpunkte frei drehbar sein, also eine Willkür in deren Orientierungen stattfinden, so müßten offenbar die „$d h_{\alpha m}$" keine vollständigen Differentiale darstellen, und dann würde ein Fernparallelismus unmöglich†. Auch scheint mir die Deutung

* Es handelt sich um die Arbeiten: Levi-Civita, Sitzungsber. der Preuß. Akad., Sonderabdruck aus Heft 9, 1929; H. Weyl, ZS. f. Phys. **56**, 330, 1929; H. Mandel, ebenda **56**, 838, 1929; V. Fock, D. Iwanenko, C. R. **188**, 1470, 3. Juni 1929.

** R. Zaycoff, ZS. f. Phys. **53**, 719; **54**, 588, 590, 738; **55**, 273; **56**, 717, 862; **58**, 143, 280, 1929.

*** In dem betrachteten Falle (Riemannsche Krümmung).

**** Der totale Krümmungstensor verschwindet identisch.

† Wie z. B. bei der Geometrie von Cartan.

der Einsteinschen Geometrie seitens H. Mandel als Geometrie der Pseudoprojektion einer zylindrischen Riemannschen Welt mit fünf Dimensionen dazu unberechtigt zu sein, da die Wahl der Komponenten des Fünfbeins sehr unnatürlich ist. Eine phänomenologische Einheitlichkeit im Sinne von Levi-Civita, also eine direkte Nachbildung der klassischen Feldgesetze ist ebensowenig wahrscheinlich aus folgenden Gründen: a) es lassen sich die vier Identitäten (Kovarianzforderung) nicht aufstellen, weil einfach das Hamiltonsche Prinzip fehlt; b) die zehn Gravitationsgleichungen sind von zweiter Ordnung bezüglich „$h_{\alpha m}$", während die sechs übrigen (hier acht Maxwell-Lorentzschen Gleichungen, zwischen denen bekanntlich zwei Identitäten bestehen) von dritter Ordnung bezüglich „$h_{\alpha m}$" und außerdem c) als Komponenten des elektromagnetischen Feldtensors Größen von der Form

$$„a \nabla_\mu (\tfrac{1}{2} S^{\alpha\beta\mu} - \wedge^{\alpha\beta\mu}) + b \wedge^{\alpha\beta\mu} \wedge_\mu"$$

mit

$$S^{\alpha\beta\gamma} = \wedge^{\alpha\beta\gamma} + \wedge^{\beta\gamma\alpha} + \wedge^{\gamma\alpha\beta}, \quad \wedge_\mu = \wedge_{\mu\varkappa}^{\cdot\cdot\varkappa}$$

auftreten, welche keine direkte Beziehung zu der Erfahrung haben. Aber auch die Einheitlichkeit der Einsteinschen Ausführungen* mit Komponenten des elektromagnetischen Potentials, die mit den „$\wedge_\mu$" identifiziert werden, hat gewisse Nachteile, da die hervorgehenden elektromagnetischen Gleichungen mit denen der Maxwell-Lorentzschen Theorie nur eine scheinbare Ähnlichkeit aufweisen**. H. Weyl führt außer den „$h_{\alpha m}$" noch vier Komponenten f_α einer Größe ein, die er dem elektromagnetischen Potential gleichsetzt. Indem er eine Freidrehbarkeit der Vierbeine dem Fernparallelismus vortäuschte***, glaubte er nur mit den Größen „$g_{\alpha\beta}$; f_α" auskommen zu können, bediente sich aber zur Erklärung des Spinphänomens auch der 16 Komponenten „$h_{\alpha m}$". Ich glaube, daß in der Tat die Beschränkung nur auf die metrischen Größen „$g_{\alpha\beta}$" und auf die „f_α"-Größen niemals zur Erklärung der wellenmechanischen Erscheinungen, insbesondere des Spins, führen kann. Wir können a priori nicht behaupten, daß zur eindeutigen Lösung des

* A. Einstein, Sitzungsber. d. Preuß. Akad., Sonderabdrucke aus Heft 17 und 18, 1928, Heft 1 und 10, 1929; auch R. Weitzenböck, ebenda, Sonderabdruck aus Heft 26, 1928; H. Reichenbach, ZS. f. Phys. **53**, 683, 1929, und die zitierten Arbeiten des Verfassers.

** Wo bleibt denn die Eichinvarianz des elektromagnetischen Feldtensors und der Ausdruck für die Lorentzsche Kraft? Ferner die Bewegungsgleichungen der geladenen Materie.

*** Wie gesagt, ist diese Freidrehbarkeit mit wohldefinierten „$h_{\alpha m}$-Funktionen" unverträglich!

Feldproblems nur die erwähnten Größen erforderlich sind! Aber es ist andererseits klar, daß die Größen „h_{am}" allein die elektromagnetischen Gesetze nicht liefern. Eine andere Schwierigkeit der einheitlichen Feldtheorie war die Unmöglichkeit, die Quantengesetze aus ihrem Schema herzuleiten. Ich muß hier offen gestehen, daß der Versuch meinerseits, die Dirac-Whittakersche Theorie mit der einheitlichen Theorie zu versöhnen, zumal auch die Verfolgung der Whittakerschen Idee auf anderem Wege mich bis jetzt nicht allzuweit geführt haben. Ein Rückgang zu den alten Relativitätstheorien, vierdimensionalen (A. Einstein, H. Weyl, A. S. Eddington, L. Infeld, K. Hattori u. a.) wie auch fünfdimensionalen (Th. Kaluza, O. Klein, H. Mandel, E. Reichenbächer, Verfasser u. a.), scheint jedoch ein für allemal ausgeschlossen zu sein. Man hat mit dem Gedanken an einen Fernparallelismus wirklich einen Erkenntnisschritt gemacht! V. Fock und D. Iwanenko haben außer den h_{am}, f_a noch die vier Diracschen ψ-Funktionen in passender Weise eingeführt, H. Weyl nur noch die zwei Paulischen Funktionen $\psi_{(1)}$, $\psi_{(2)}$. Beide Richtungen definieren ein kovariantes Differentiationsgesetz für die ψ. Obwohl die Diracsche Theorie mehr ergibt, als es nach der Erfahrung vielleicht nötig ist, scheint sie doch aus mehreren Gründen der Paulischen überlegen zu sein. Aber auch die Benutzung mehrerer Wellengrößen (J. M. Whittaker, E. Madelung, J. Frenkel u. a.) erschwert vielmehr, als es das Problem erleichtert. Unverständlich bleibt dort, wie auch schon in der Schrödingerschen und Diracschen Interpretation das Vorhandensein der Weltkonstanten e, m_0 in den Quantengleichungen. H. Weyl schlägt einen anderen Weg vor, indem er diese Konstanten erst nach Integration der Kontinuitätsgleichungen (Energiespannung, Viererstrom) über einen räumlichen Schnitt $t = \text{const}$ einführt und somit die Wellengleichungen als makroskopische Gesetze betrachtet. Was für einen Sinn haben aber dann die mikroskopischen Gleichungen, welche durch Variation der ψ-Funktionen aus dem Hamiltonschen Integral hervorgehen? Die Versuche von G. Mie und K. Bollert, die Wellengleichungen aus der Mieschen Elektrodynamik abzuleiten, scheinen verlockend, aber es haften ihnen bekanntlich große, noch nicht überwundene Schwierigkeiten an und zweitens: dann müßte das Problem der Einheitlichkeit zugunsten der Gültigkeit der Weylschen Relativitätstheorie preisgegeben werden. Auch die von Thomson gemachte Erweiterung der Maxwellschen Theorie erweist sich für das Quantenproblem nicht als ausreichend geeignet. Der Weg, den ich hier verfolgen möchte, ist der folgende: a) Erweiterung der Fernparallelismustheorie

in bezug auf eine neue Dimension, b) direkte Operation mit den ψ-Funktionen.

§ 1. Wir setzen

$$H_{\alpha m} = h_{\alpha m}, \quad H_{\alpha 0} = -f_\alpha, \quad H_{0m} = 0, \quad H_{00} = 1, \tag{1}$$

wobei die Größen $h_{\alpha m}$, f_α die fünfte Koordinate x^0 nicht enthalten* und „τ" eine Konstante von der Dimension einer Länge ist**.

Es folgt

$$H^{\alpha m} = h^{\alpha m}, \quad H^{\alpha 0} = 0, \quad H^{0m} = f_\varrho h^{\varrho m}, \quad H^{00} = 1. \tag{2}$$

Ferner:

$$\left.\begin{aligned} ds_m &= h_{\varrho m} dx^\varrho, \\ ds_0 &= dx^0 - f_\varrho dx^\varrho \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

und

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \wedge}{\partial s_m} &= h^{\varrho m} \frac{\partial}{\partial x^\varrho} + f_\varrho h^{\varrho m} \frac{\partial}{\partial x^0}, \\ \frac{\partial \wedge}{\partial s_0} &= \frac{\partial}{\partial x^0}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Eine Berechnung liefert

$$\left.\begin{aligned} \delta^{\gamma}_{\alpha\beta} &= \triangle^{\gamma}_{\alpha\beta}, \\ \delta^{0}_{\alpha\beta} &= -\nabla_\beta f_\alpha, \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

die übrigen δ verschwinden.

Woraus folgt

$$\left.\begin{aligned} \lambda_{\dot\alpha\dot\beta}{}^{\gamma} &= \wedge_{\dot\alpha\dot\beta}{}^{\gamma}, \\ \lambda_{\dot\alpha\dot\beta}{}^{0} &= \nabla_\alpha f_\beta - \nabla_\beta f_\alpha, \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

die übrigen λ verschwinden.

Setzen wir

$$\left.\begin{aligned} f_m &= f_\varrho h^{\varrho m}, \\ f_{mn} &= f_{\varrho\varkappa} h^{\varrho m} h^{\varkappa n}, \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

wobei

$$f_{\alpha\beta} = \frac{\partial f_\beta}{\partial x^\alpha} - \frac{\partial f_\alpha}{\partial x^\beta}, \tag{8}$$

---

* Sie hat einen räumlichen und im folgenden absoluten Charakter. Zum Unterschied von Th. Kaluza u. a. knüpfen wir die Transformation $'f_\alpha = f_\alpha - \frac{\partial \lambda}{\partial x^\alpha}$ nicht an eine Transformation von der Art $\bar{x}^0 = x^0 - \lambda\,(x^1, x^2, x^3, x^4)$, obwohl dies naheliegend erscheint, sondern an eine Transformation der Funktionen ψ von der Art $'\psi = e^{i\frac{\lambda}{\tau}} \cdot \psi$. Somit definieren wir „$x^0$" als eine absolute Dimension.

** Die f_α sind den elektromagnetischen Potentialen proportional und sind dimensionslos.

so ist

$$\left.\begin{aligned} \lambda_{klm} &= \wedge_{klm}, \\ \lambda_{kl0} &= f_{kl}, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

die übrigen λ verschwinden.

Für die Torsion haben wir demnach

$$\left.\begin{aligned} (d_1 d_2 - d_2 d_1)\, s_m &= \wedge_{klm} d_1 s_l d_2 s_k, \\ (d_1 d_2 - d_2 d_1)\, s_0 &= f_{kl} d_1 s_l d_2 s_k. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Nun ist auch

$$\left.\begin{aligned} \lambda_m &= \wedge_m, & \sigma_{klm} &= s_{klm}, \\ \lambda_0 &= 0, & \sigma_{kl0} &= f_{kl}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Ferner

$$\left.\begin{aligned} \pi_{klm} &= \square_{klm}, & \pi_{k0m} &= \frac{1}{2} f_{km}, \\ \pi_{0lm} &= \frac{1}{2} f_{lm}, & \pi_{00m} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Für die Metrik haben wir

$$\left.\begin{aligned} \gamma_{\alpha\beta} &= g_{\alpha\beta} + f_\alpha f_\beta, & \gamma_{\alpha 0} &= -f_\alpha, & \gamma_{00} &= 1, \\ \gamma^{\alpha\beta} &= g^{\alpha\beta}, & \gamma^{\alpha 0} &= f^\alpha, & \gamma^{00} &= 1 + f_\varrho f^\varrho, \\ \gamma &= g \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

und für die Riemannsche Krümmung

$$\varrho = R - \frac{1}{4} f_{\varkappa\varrho} f^{\varkappa\varrho}. \tag{14}$$

Ferner ist, wenn die k', l', m', ..., α', β', ... von 0 bis 4 variieren,

$$\begin{aligned} \mathfrak{G} &= \{c_1 \lambda_{k'l'm'} \lambda_{k'l'm'} + c_2 \lambda_{k'l'm'} \lambda_{k'm'l'} + c_3 \lambda_{k'} \lambda_{k'}\} \sqrt{\gamma} \\ &= \{c_1 \wedge_{klm} \wedge_{klm} + c_2 \wedge_{klm} \wedge_{kml} + c_3 \wedge_k \wedge_k + c_4 f_{mn} f_{mn}\} \sqrt{g}. \end{aligned} \tag{15}$$

Setzen wir im besonderen

$$c_1 = -\tfrac{1}{4}, \qquad c_2 = -\tfrac{1}{2}, \qquad c_3 = 1, \tag{16}$$

so wird $\mathfrak{G}$, als Hamiltonsche Funktion gewählt, die klassischen Feldgleichungen im Vakuum liefern. Die Einschränkung (16) ist aber nicht unbedingt erforderlich*.

§ 2. Nachdem wir die Geometrie unserer fünfdimensionalen zylindrischen Welt dargelegt haben, gehen wir zur Interpretation der wellenmechanischen Relationen über. Es seien

$$\omega = \psi e^{\frac{i}{\varkappa} x^0} \tag{17}$$

* Natürlich sind die entarteten Formen von $\mathfrak{G}$ ausgeschlossen.

vier irgendwelche komplexe, skalare Funktionen, wobei die ψ nicht von x^0 abhängen, τ eine kleine Konstante von der Dimension einer Länge ist und

$$\tilde{\omega} = \tilde{\psi} e^{-\frac{i}{\tau} x^0} \tag{18}$$

ihre konjugierten Komplemente.

Ferner wollen wir die konstanten vierreihigen Hermiteschen Matrizen γ_m einführen und sie den Bedingungen

$$\left.\begin{aligned} \tfrac{1}{2}\{\gamma_m \gamma_n + \gamma_n \gamma_m\} &= \varepsilon_{mn} \cdot \varepsilon, \quad (m, n = 1, 2, 3, 4), \\ \varepsilon &= \text{Einheitsmatrix} \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

unterwerfen.

Es gelten auch allgemeinere Bedingungen†,

$$\tfrac{1}{2}\{\gamma_{m'} \gamma_{n'} + \gamma_{n'} \gamma_{m'}\} = \varepsilon_{m'n'} \cdot \varepsilon, \quad (m', n' = 1, 2, 3, 4, 0). \tag{20}$$

Es sei außerdem

$$l_0 = l_1 = l_2 = l_3 = 1, \quad l_4 = i, \tag{21}$$

und wenn vor irgendeiner Größe $A_{m'}$ das Zeichen $l_{m'}$ gesetzt wird, so soll die Summe über die Produkte $l_1 A_1$, $l_2 A_2$, $l_3 A_3$, $l_4 A_4$, $l_0 A_0$ nicht gebildet werden.

Wir bilden nun die Größe

$$\left.\begin{aligned} J_m &= \tilde{\omega} l_m \gamma_m \omega, \\ J_0 &= \tilde{\omega} l_0 \gamma_0 \omega. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Bei der Drehung des Beingefüges

$$H^*_{a'm'} = \vartheta_{m'r'} H_{a'r'}, \qquad \left\{\begin{aligned} &\vartheta_{0m} = \vartheta_{m0} = 0, \quad \vartheta_{00} = 1, \\ &\vartheta_{mr}\vartheta_{ms} = \vartheta_{rm}\vartheta_{sm} = \varepsilon_{rs} \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

wird

$$\left.\begin{aligned} J^*_m &= \vartheta_{mr} J_r, \\ J^*_0 &= J_0. \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

---

† Es sei

$$\omega(0) = a e^{\frac{i}{\tau} x^0}, \qquad \tilde{\omega}(0) = a e^{-\frac{i}{\tau} x^0},$$

wobei „a“ eine reelle Konstante ist. Wir haben noch gemäß (17), (18):

$$\omega(s) = \psi(s) e^{\frac{i}{\tau} x^0}, \qquad \tilde{\omega}(s) = \tilde{\psi}(s) e^{-\frac{i}{\tau} x^0}.$$

Wir wollen die Matrizenkomponenten $\gamma_{m'}(s't')$ folgendermaßen wählen:

$$\tfrac{1}{2}\{\gamma_m(sr)\gamma_n(rt) + \gamma_n(sr)\gamma_m(rt)\} = \varepsilon_{mn} \cdot \varepsilon_{st},$$

$$\gamma_m(00) = \gamma_m(s0) = \gamma_m(0s) = \gamma_0(sr) = \gamma_0(s0) = \gamma_0(0s) = 0,$$

$$\gamma_0(00) = 1.$$

Es sind dann die Beziehungen (20) ohne weiteres erfüllt. Diese Wahl der $\gamma_{m'}(s't')$ ist durch den absoluten Charakter der fünften Dimension gerechtfertigt.

Zugleich werden die ψ, $\bar{\psi}$ untereinander in einer gewissen Weise transformiert*. Man kann beweisen, daß auch die Größe

$$d s_{l'} [\omega]_{l'} = d s_{l'} \left\{ \frac{\partial^{\wedge}}{\partial s_{l'}} \pm \frac{1}{4} \pi_{k'l'm'} l_{k'} l_{m'} \gamma_{k'} \gamma_{m'} \right\} \omega \tag{25}$$

dieselbe „Spintransformation" ausführt wie die Größe ω selbst. Dabei ist das Zeichen + oder − zu nehmen, je nachdem in $\pi_{k'l'm'}$ der Index 4 einmal oder zweimal vorkommt. Nach § 1 ist**

$$\left.\begin{aligned} [\omega]_l &= h^{\varrho l} \left(\frac{\partial}{\partial x^{\varrho}} + \frac{i}{\tau} f_{\varrho} \right) \omega \pm \frac{1}{4} \sqcap_{klm} l_k l_m \gamma_k \gamma_m \omega, \\ [\omega]_0 &= \frac{i}{\tau} \omega + \frac{1}{8} f_{km} l_k l_m \gamma_k \gamma_m \omega. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Wir bilden die Größe

$$\mathfrak{D} = \frac{1}{i} \bar{\omega} l_{m'} \gamma_{m'} [\omega]_{m'} \cdot \sqrt{g}, \tag{27}$$

Setzen wir

$$\left.\begin{aligned} S_{123} &= 2 i M_4, & i\gamma_1\gamma_2\gamma_3 &= \bar{\gamma}_4, \\ S_{421} &= -2 i M_3, & i\gamma_4\gamma_2\gamma_1 &= \bar{\gamma}_3, \\ S_{413} &= -2 i M_2, & i\gamma_4\gamma_1\gamma_3 &= \bar{\gamma}_2, \\ S_{432} &= -2 i M_1, & i\gamma_4\gamma_3\gamma_2 &= \bar{\gamma}_1, \\ \bar{J}_m &= \bar{\psi} l_m \bar{\gamma}_m \psi, \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

und nach (22)

$$\begin{aligned} J_m &= \bar{\psi} l_m \gamma_m \psi, \\ J_0 &= a^2, \end{aligned}$$

so folgt

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{g}} \mathfrak{D} = &- i \bar{\psi} l_m \gamma_m h^{\varrho m} \frac{\partial \psi}{\partial x^{\varrho}} + \frac{i}{2} \wedge_m J_m + \frac{1}{2} M_m \bar{J}_m \\ &+ \frac{1}{\tau} f_m J_m + \frac{1}{\tau} J_0. \end{aligned} \tag{29}$$

Die Matrizen $\bar{\gamma}_m$ sind auch hermitisch.

§ 3. Als Hamiltonsche Funktion wählen wir nun die Größe

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{G} + k \mathfrak{D}, \tag{30}$$

---

* Spintransformation.

** Es ist auch $[\omega(0)]_l = \frac{i}{\tau} f_l \cdot \omega(0)$, $[\omega(0)]_0 = \frac{i}{\tau} \omega(0)$.

wo k eine Konstante ist und nach h_{am}, f_a, nicht aber etwa nach $H_{a'm'}$ variiert werden muß*! Werden die ψ so normiert, daß sie die Dimension $[\mathrm{cm}^{-3/2}]$ haben, so wird die Konstante k von der Dimension $[\mathrm{cm}^2]$. Die Variation der h_{am}, f_a, ψ, $\bar{\psi}$ in (30) ergibt also die 28 Feldgleichungen, welche h_{am}, f_a, ψ, $\bar{\psi}$ und deren Ableitungen enthalten. Es bestehen nun zwischen diesen Gleichungen Identitäten**.

Setzen wir $h_{am} = \varepsilon_{am}$, so besteht freilich noch das elektromagnetische Feld. Die Maxwell-Lorentzschen Gleichungen lauten in diesem Falle einfach

$$\frac{\partial f_{m\tau}}{\partial x^\tau} = p_m, \tag{31}$$

mit den Stromkomponenten***

$$p_m = \frac{k}{\tau} J_m. \tag{32}$$

Sofia, Physikalisches Institut der Universität, 1. Oktober 1929.

---

* Denn zwischen den 25 Größen $H_{a'm'}$ bestehen nach (1) die Bedingungen der verschärften Zylindrizität $H_{0m} = 0$, $H_{00} = 1$, und es bleiben nur die 20 Größen h_{am}, f_a übrig. Es werden außerdem auch ψ, $\bar{\psi}$ (nicht aber etwa $\bar{\omega}$, ω) variiert.

** An Anzahl 5.

*** Die Matrizen γ_m, $\bar{\gamma}_m$ sind die Analogien zu den klassischen: Vierergeschwindigkeit, mechanischer Spin. In einer zweiten Mitteilung werde ich mich mit der Aufstellung der Feldgleichungen beschäftigen.

Über die Struktur der Lichtquanten.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1929.)

Es wird angenommen, daß jedes Lichtquant einen Dipol darstellt, bestehend aus einem positiven und einem negativen „Baustein". Die Ladungen dieser „Bausteine" sind genau gleich den Ladungen der gewöhnlichen Protonen und Elektronen, die Massen hingegen ganz verschieden. — Wenn ein elektrisch geladener Körper (z. B. ein Elektron oder ein Proton) ruht, so sind die elektrischen Kraftlinien nach allen Seiten gleichmäßig verteilt. Bewegt sich jedoch ein solcher Körper mit einer Geschwindigkeit, die nahe an die Grenzgeschwindigkeit heranreicht, so werden alle Kraftlinien sich in einer dünnen und zur Bewegungsrichtung senkrechten Schicht zusammendrängen. Da alle Kraftlinien senkrecht zur Bewegungsrichtung verlaufen, so stellt die erwähnte Schicht eine transversale elektrische Welle dar. Vom Standpunkt einer gewissen Betrachtungsweise aus muß uns bei langsamerer Bewegung des Körpers eine Überlichtgeschwindigkeit der erwähnten elektrischen Welle vorgetäuscht werden. Bei einem ruhenden Körper erweist sich diese vorgetäuschte Überlichtgeschwindigkeit sogar als unendlich groß. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß die erwähnten elektrischen Wellen mit den sogenannten „Materiewellen" identisch sind. — Vereinigt sich ein positiver und ein negativer „Baustein" zu einem Dipol, so muß die Achse des letzteren bei sehr schneller Bewegung sich senkrecht zur Bewegungsrichtung einstellen. Nach unserer Auffassung werden die beiden „Bausteine" bei ihrer Vereinigung so deformiert, daß das entstandene Lichtquant sich von einer kurzen zylindrischen „Kraftröhre" nicht unterscheidet. Diese „Kraftröhre" stellt offenbar eine transversale und linear polarisierte elektrische Welle dar. Die Energie des elektrischen Feldes der Kraftröhre ist die „Ruheenergie" des Lichtquants. Die gesamte Energie $h\nu$ des bewegten Lichtquants ist sehr viel größer als seine „Ruheenergie". Wird aber die Bewegung des Lichtquants durch ein unbewegliches Hindernis gestoppt, so geht im Moment des Stoßes die kinetische Energie in potentielle über, d. h. die gesamte Energie $h\nu$ verwandelt sich in elektrische Feldenergie des Lichtquants. Es ist klar, daß nur ein gestopptes Lichtquant eine genügende photoelektrische Wirkung ausüben kann. Bezeichnet man durch F_1 die Feldstärke eines gestoppten Lichtquants und durch μ das elektrische Moment des letzteren, so läßt sich die Formel

$$\mu = \frac{2h\nu}{F_1}$$

ableiten. Diese Formel hat Ähnlichkeit mit einer von F. J. v. Wiśniewski aufgestellten Formel, doch geht in letztere der Faktor 2 nicht ein.

Pokrowski hat die Vermutung ausgesprochen, daß die „Ruhemasse" der Lichtquanten elektrostatischer Natur sei. Die Ladung der Lichtquanten soll positiv sein*. Ich gebe zu, daß eine solche Hypothese manches für sich hat, aber die Erklärung der Polarisation der Licht-

* G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. 57, 566, 1929.

quanten (sowie ihrer photoelektrischen Wirkung) bleibt schwierig. Ich schlage daher eine etwas abweichende Hypothese vor.

Ich nehme an, daß es neben den gewöhnlichen Elektronen und Protonen auch noch andere negative und positive Elementarteilchen gibt. Die Ladungen dieser Elementarteilchen sind genau gleich den Ladungen der Elektronen und Protonen, nicht aber ihre Massen. Diese hypothetischen positiven und negativen Elementarteilchen treten aber unter gewöhnlichen Umständen nicht isoliert auf, sondern zu kleinen Dipolen verbunden. Diese Dipole sind nach meiner Hypothese nichts anderes als Lichtquanten. Die positiven und negativen Elementarteilchen sind also die „Bausteine" der Lichtquanten*. Ein isolierter positiver oder negativer „Baustein" wird naturgemäß die Form einer Kugel annehmen, deren Radius wir durch r bezeichnen wollen. Die Ruhemasse des isolierten „Bausteins" ist dann gleich

$$m_0 = \alpha \frac{e^2}{r c^2}, \tag{1}$$

wo α einen Zahlenfaktor bedeutet. In einem früheren Artikel habe ich gezeigt, daß die Kompression eines Elementarteilchens beginnt, sobald der äußere Druck gleich

$$p = \frac{\alpha e^2}{4 \pi r^4} \tag{2}$$

wird**. Sollte der Druck größer sein, so wird sich der Radius r so lange verringern, bis die Gleichung (2) wiederhergestellt ist.

Es möge sich unser „Baustein" in einem Gefäß befinden, welches Hohlraumstrahlung von der Temperatur T enthält. Der Druck dieser Hohlraumstrahlung auf die Flächeneinheit der Gefäßwand ist bekanntlich gleich

$$p = \tfrac{1}{3} a T^4. \tag{3}$$

Wir machen die Annahme, daß die „Hohlraumstrahlung" denselben Druck p auch auf die Flächeneinheit der Oberfläche unseres „Bausteins" ausübt***. Aus (2) und (3) erhalten wir

$$\frac{1}{3} a T^4 = \frac{\alpha e^2}{4 \pi r^4},$$

---

* Vgl. die von mir ausgesprochene Vermutung in ZS. f. Phys. **54**, 1. Fußnote zu S. 441, 1929.

** W. Anderson, ZS. f. Phys. **56**, 855, 1929.

*** Ich gebe zu, daß diese Annahme wahrscheinlich nicht ganz richtig ist, es wäre aber schwer, sie durch eine andere zu ersetzen.

oder

$$rT = \sqrt[4]{\frac{3\alpha e^2}{4\pi a}}. \tag{4}$$

Stellt der „Baustein" eine Kugel von gleichmäßig verteilter Raumladung dar, so ist $\alpha = \frac{4}{5}$ zu setzen. Außerdem ist $e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ und $a = 7{,}72 \cdot 10^{-15}$*. Wir erhalten dann

$$rT = 0{,}048\,73. \tag{5}$$

Der Radius des „Bausteins" ändert sich also umgekehrt proportional der Temperatur.

Um ein ruhendes Elementarteilchen sind die elektrischen Kraftlinien nach allen Seiten gleichmäßig verteilt (Fig. 1 A). Wenn sich aber das

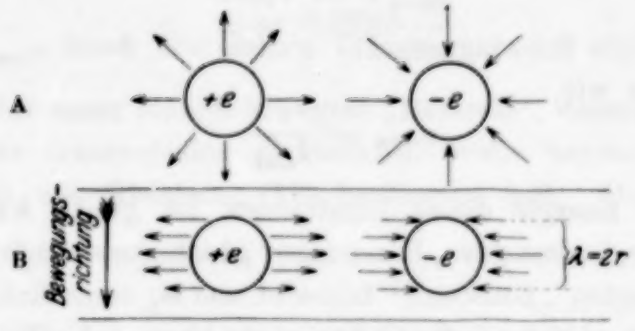


Fig. 1. A Verteilung der Kraftlinien bei ruhenden Elementarteilchen, B Verteilung der Kraftlinien bei Elementarteilchen, deren Geschwindigkeit nahe an die Grenzgeschwindigkeit heranreicht.

Elementarteilchen mit einer Geschwindigkeit bewegt, die nahe an die Grenzgeschwindigkeit heranreicht, so tritt eine neue Erscheinung auf. „The field of the corpuscle does not remain uniformly distributed, but, in accordance with ordinary electrodynamical principles, it crowds up more and more towards the equatorial plane of the corpuscle's motion" **. Schließlich werden sich alle Kraftlinien in einer Schicht zusammendrängen, deren Dicke gleich dem Durchmesser des Elementarteilchens ist, das heißt gleich $2r$. Außerhalb dieser Schicht existiert kein elektrisches Feld. Die Kraftlinien verlaufen in der erwähnten Schicht senkrecht zur Bewegungsrichtung; darum kann man diese Schicht als eine transversale elektrische Welle auffassen (Fig. 1 B). Senkrecht zur Bewegungsrichtung ist diese Welle unendlich weit ausgedehnt; in der Bewegungsrichtung hingegen ist ihre Länge gleich dem Durchmesser des

* Letzterer Wert entspricht der Stefanschen Konstante $\sigma = 5{,}79 \cdot 10^{-5}$, wie sie neuerdings von C. E. Mendenhall bestimmt worden ist [Phys. Rev. (2) **34**, 502, 1929].

** W. F. G. Swann, Phil. Mag. (6) **47**, 308, 1924.

„Bausteins", also gleich $2r$ zu setzen*. Diese Länge der Welle in ihrer Bewegungsrichtung ist offenbar die eigentliche „Wellenlänge", die wir durch λ bezeichnen wollen. Wir haben also

$$\lambda = 2r. \tag{6}$$

Aus (6) und (5) ergibt sich

$$\lambda T = 0{,}0975. \tag{7}$$

In roher Annäherung wollen wir annehmen, daß alle Lichtquanten der Hohlraumstrahlung, in der sich unser isolierter „Baustein" befindet, die gleiche Wellenlänge λ_{max} aufweisen, welche der Wellenlänge des Energiemaximums entspricht. Bekanntlich ist

$$\lambda_{max} T = 0{,}288. \tag{8}$$

Die entsprechende Schwingungszahl wollen wir durch ν_{max} bezeichnen, und dann haben wir

$$\nu_{max} = \frac{c}{\lambda_{max}}. \tag{9}$$

Die kinetische Energie dieses Lichtquants ist gleich $h\nu_{max}$ und die kinetische Energie unseres „Bausteins" gleich $(m - m_0)c^2$, wo m die Masse des bewegten „Bausteins" bedeutet und m_0 seine Ruhemasse. Wir können annehmen, daß der in der Hohlraumstrahlung befindliche „Baustein" dieselbe kinetische Energie erhält, wie jedes Lichtquant, daß also

$$(m - m_0)c^2 = h\nu_{max} = \frac{hc}{\lambda_{max}} \tag{10}$$

ist. Aus (10) und (8) ergibt sich

$$m - m_0 = \frac{hT}{c \,.\, 0{,}288}. \tag{11}$$

Die Ruhemasse des „Bausteins" ist nach (1), (6) und (7) gleich

$$m_0 = 1{,}6\,\frac{e^2}{\lambda c^2} = \frac{1{,}6\,e^2 T}{0{,}0975\,c^2}, \tag{12}$$

wenn man $\alpha = \frac{4}{5}$ setzt.

Dividiert man (11) durch (12), so erhält man

$$\frac{m - m_0}{m_0} = \frac{0{,}0975}{1{,}6 \,.\, 0{,}288} \cdot \frac{hc}{e^2},$$

oder

$$\frac{m}{m_0} = 183{,}4, \tag{13}$$

* Daraus ist zu ersehen, daß wir beim „Baustein" selbst keine Lorentzsche Kontraktion annehmen. Nur die Verteilung der Kraftlinien wird nach unserer Auffassung bei sehr schneller Bewegung deformiert.

wenn man $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$, $c = 3 \cdot 10^{10}$ und $e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ setzt. Die Masse des bewegten „Bausteins" ist also beinahe 200 mal größer als seine Ruhemasse, so daß man m_0 gegenüber m vernachlässigen kann. Dann haben wir statt (10)

$$m = \frac{h}{c\,\lambda_{\max}}. \tag{14}$$

Aus (6) und (8) erhält man

$$\lambda_{\max} = 2{,}954\,\lambda, \tag{15}$$

und aus (14) und (15)

$$m = 0{,}3885\,\frac{h}{c\,\lambda},$$

oder

$$\lambda = 0{,}3885\,\frac{h}{m\,c}. \tag{16}$$

Wir sehen, daß unser schnell bewegter „Baustein", dessen Masse gleich m ist, von einer transversalen elektrischen Welle begleitet wird, deren Länge λ sich aus Gleichung (16) bestimmen läßt. Die Wellenlänge λ würde einer Schwingungszahl von $\nu = \frac{c}{\lambda}$ entsprechen, was in (16) eingeführt

$$\nu = 2{,}954\,\frac{m\,c^2}{h} \tag{17}$$

ergibt.

Wir wollen jetzt folgendes Gedankenexperiment machen. Mag sich irgendeine andere elektrisch geladene Kugel vom selben Radius r mit einer Geschwindigkeit v bewegen, welche beträchtlich kleiner als c ist. Wenn wir der neuen Kugel eine passende Ruhemasse m_0' zuschreiben, so können wir es erreichen, daß die Gesamtmasse der bewegten neuen Kugel trotz der geringeren Geschwindigkeit gleich der Gesamtmasse des sehr viel schnelleren „Bausteins", also gleich m wird*. Wollten wir auch im Falle dieser relativ langsamen neuen Kugel die Formel (17) anwenden (was unzulässig ist, wie wir gleich sehen werden), so würden wir dieselbe Schwingungszahl ν erhalten wie beim schnellen „Baustein", da ja m un-

* Die Ruhemasse des schnellen „Bausteins" ist m_0 und seine Geschwindigkeit sei $c - \Delta c$. Diese Geschwindigkeit ist sehr wenig von der Grenzgeschwindigkeit c verschieden. Die Ruhemasse m_0' der zweiten (langsameren) Kugel kann so gewählt werden, daß

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{(c-\Delta c)^2}{c^2}}} = \frac{m_0'}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

wird, was immer möglich ist.

verändert geblieben ist. Weiter würde die Anwendung der Formel (16) auch für die Wellenlänge λ einen unveränderten Wert ergeben. Letzteres kann aber nicht richtig sein. Bei dem sehr schnellen „Baustein" ist nach Fig. 1 B die zugeordnete elektrische Wellenlänge λ gleich $2r$. Bei der gleich großen, aber viel langsameren zweiten Kugel werden die elektrischen Kraftlinien viel weniger gegen die „Äquatorebene" konzentriert sein. Die neue Wellenlänge λ_1 wird nicht überall gleich groß sein und durchschnittlich natürlich größer als $2r$; es ist also durchschnittlich

$$\lambda_1 > \lambda.$$

Die entsprechenden wirklichen Frequenzen sind $\nu_1 = \frac{v}{\lambda_1}$ und $\nu = \frac{c}{\lambda}$ (denn die wirklichen Wellengeschwindigkeiten sind doch offenbar gleich den Geschwindigkeiten der Körper, denen sie zugeordnet sind, d. h. gleich v und c). Da $v < c$ ist und $\lambda_1 > \lambda$, so muß $\frac{v}{\lambda_1} < \frac{c}{\lambda}$ sein, also

$$\nu_1 < \nu.$$

Wir wollen jetzt sehen, zu welchem Resultate die einfache, aber unrichtige Gleichung

$$\nu_1 = \nu \tag{18}$$

uns führen würde, wenn wir gleichzeitig die Beziehung $\lambda_1 > \lambda$ (die ja der Wirklichkeit entspricht) nicht aufgeben.

Da wir (unrichtigerweise) $\nu_1 = \nu$ annehmen, so ist nach (17):

$$\nu_1 = 2{,}954 \frac{m c^2}{h}.$$

Bei gleichen Schwingungszahlen (d. h. bei $\nu_1 = \nu$) müssen die entsprechenden Wellenlängen proportional den Geschwindigkeiten sein. Wenn wir nun die (der Wirklichkeit entsprechende) Beziehung $\lambda_1 > \lambda$ beizubehalten entschlossen sind, so sind wir dadurch auch gezwungen, der Wellenlänge λ_1 eine von c verschiedene Geschwindigkeit u nach der Gleichung

$$\frac{\lambda_1}{\lambda} = \frac{u}{c} \tag{19}$$

zuzuordnen. Wird $\lambda_1 > \lambda$ angenommen, so muß nach (19) auch

$$u > c$$

angenommen werden. Auf diese Weise wird bei sich langsamer bewegenden Körpern eine Überlichtgeschwindigkeit der zugeordneten elek-

trischen Wellen vorgetäuscht. Je langsamer sich der Körper bewegt, desto weniger sind die Kraftlinien gegen die „Äquatorebene" zusammengedrängt, desto größer ist also die vorgetäuschte Überlichtgeschwindigkeit u. Ruht der Körper, so sind die Kraftlinien nach allen Seiten gleichmäßig verteilt, was als $\lambda_1 = \infty$ betrachtet werden kann. Die vorgetäuschte Überlichtgeschwindigkeit der zugeordneten elektrischen Welle ist jetzt nach (19) gleich $u = \infty$. Dies Verhalten unserer elektrischen Wellen erinnert an das bekannte Verhalten der „Materiewellen" nach der Theorie von Louis de Broglie.

Der Faktor 0,3885 in der Gleichung (16) hängt zusammen mit den vereinfachenden Annahmen, die wir bei der Ableitung dieser Gleichung gemacht haben. Andere Annahmen würden einen abweichenden Faktor ergeben. Es ist verlockend anzunehmen, daß, wenn wir imstande wären, die wirklichen Verhältnisse mathematisch zu erfassen, der erwähnte Faktor sich als gleich 1 erweisen würde. Statt (16) und (17) hätten wir dann die einfacheren Gleichungen

$$\lambda = \frac{h}{m c} \tag{20}$$

und

$$\nu = \frac{m c^2}{h}. \tag{21}$$

Dies Resultat würde die Ähnlichkeit unserer elektrischen Wellen mit den „Materiewellen" vergrößern. Vielleicht sind die „Materiewellen" mit unseren elektrischen Wellen sogar identisch.

Nach der Theorie von L. de Broglie muß jeder Masse m eine Schwingungszahl ν zugeordnet werden nach der Gleichung

$$h\nu = m c^2,$$

die der Gleichung (21) äquivalent ist. Bewegt sich dabei der Körper mit einer Geschwindigkeit, die nahe an die Grenzgeschwindigkeit c heranreicht, so ist die entsprechende Wellenlänge gleich

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = c : \frac{m c^2}{h} = \frac{h}{m c},$$

was mit (20) identisch ist.

Bewegt sich ein Körper von derselben Gesamtmasse m mit einer kleineren Geschwindigkeit v, so ist nach der Theorie von L. de Broglie die Länge der entsprechenden „Materiewelle" gleich

$$\lambda_1 = \frac{h}{m v}.$$

Die Division dieser Gleichung durch (20) ergibt

$$\frac{\lambda_1}{\lambda} = \frac{c}{v}.$$

Zwischen der Geschwindigkeit v und der Überlichtgeschwindigkeit u der „Materiewelle" besteht nach L. de Broglie die Beziehung $vu = c^2$ oder $v = \frac{c^2}{u}$. Dieser Wert, in die vorhergehende Gleichung eingeführt, ergibt

$$\frac{\lambda_1}{\lambda} = c : \frac{c^2}{u} = \frac{u}{c}.$$

Diese Gleichung ist identisch mit der Gleichung (19), zu der wir bei unserer Untersuchung über das Verhalten der elektrischen Wellen gekommen waren.

Wenn die Wellenlänge und die Geschwindigkeit der „Materiewelle" durch λ_1 und u bezeichnet wird, so ergibt sich für die der „Materiewelle" entsprechende Frequenz ν_1 die Beziehung

$$\nu_1 = \frac{u}{\lambda_1}.$$

Führt man in diese Gleichung $u = \frac{c^2}{v}$ und $\lambda_1 = \frac{h}{mv}$ ein, so erhält man

$$\nu_1 = \frac{c^2}{v} : \frac{h}{mv} = \frac{mc^2}{h}.$$

Der Vergleich dieser Formel mit (21) ergibt

$$\nu_1 = \nu.$$

Diese Gleichung ist identisch mit der Gleichung (18), die wir aber für unrichtig erklärt hatten und die uns zu den scheinbaren Überlichtgeschwindigkeiten unserer elektrischen Wellen geführt hat.

Was die Beugungs- und Interferenzerscheinungen der „Materiewellen" anbetrifft, so ist es natürlich ganz gleichgültig, ob das Wachsen der Materiewellenlänge bei abnehmender Geschwindigkeit des Körpers durch zunehmende Überlichtgeschwindigkeit der Materiewelle bedingt wird, wie es L. de Broglie annimmt, oder durch abnehmende Konzentration der Kraftlinien gegen die „Äquatorebene", wie ich es glaube. Bei den Beugungs- und Interferenzerscheinungen ist ja nur die Wellenlänge selbst maßgebend, nicht aber die Ursachen, welche diese Wellenlänge bedingen.

Mag ein positiver und ein nicht weit von ihm befindlicher negativer „Baustein“ sich in gleicher Richtung mit einer Geschwindigkeit bewegen, die nahe an die Grenzgeschwindigkeit heranreicht. Jeder „Baustein“ wird bestrebt sein, sich so zu stellen, daß er von den Kraftlinien des anderen am meisten getroffen wird. Dies geschieht, wenn sich die „Bausteine“ berühren und außerdem sich in die „Äquatorebene“ der gemeinsamen Bewegung einstellen (denn bei sehr schnell bewegten elektrischen Körpern sind ja die Kraftlinien gegen die „Äquatorebene“ zusammengedrängt). Auf diese Weise entsteht ein Dipol, dessen Achse senkrecht zur Bewegungslinie gerichtet ist. Die meisten Kraftlinien werden sich im engen Raume um die Achse des Dipols zusammendrängen, senkrecht zur Bewegungsrichtung des Dipols. Unser Dipol stellt also eine transversale und linear polarisierte Welle dar*. Wir wollen aber noch um einen Schritt weitergehen.

Es möge eine elektrische „Kraftröhre“ zylindrischer Form von zwei zu den Kraftlinien senkrechten Flächen geschnitten werden. Der zwischen diesen Flächen befindliche Abschnitt der Kraftröhre stellt einen kreisförmigen geraden Zylinder dar. Die Kraftlinien verlaufen in diesem Zylinder parallel seiner Achse von der einen Grundfläche zu der anderen. Wenn wir diesen Zylinder von den übrigen Teilen der Kraftröhre isolieren könnten, so müßten wir derjenigen Grundfläche, von der die Kraftlinien ausgehen, eine positive Flächenladung zuschreiben, der anderen eine negative.

Dem isolierten „Baustein“ schreiben wir aus Symmetriegründen eine Kugelgestalt zu. Wenn aber zwei „Bausteine“ einen Dipol bilden, so können die Symmetriegründe nicht mehr maßgebend sein. Man kann erwarten, daß die ursprüngliche Kugelgestalt der „Bausteine“ mehr oder weniger deformiert wird. Ich mache nun die Annahme, daß unser Dipol sich zu einer kurzen zylindrischen Kraftröhre von der oben beschriebenen Art deformiert. Dazu ist es nur notwendig, daß die beiden „Bausteine“ sich zu Kreisflächen deformieren und so zu Grundflächen des entstandenen Zylinders werden. Die Kraftlinien verlaufen dann von der einen Grundfläche zu der anderen parallel der Achse des Zylinders, also senkrecht zur Bewegungsrichtung. Unser Zylinder stellt also eine transversale und linear polarisierte elektrische Welle dar, wie es aus Fig. 2 zu ersehen

* Vgl. die Meinung von Reinhold Fürth, daß die Lichtquanten der kurzwelligsten Höhenstrahlung Dipole darstellen, die aus sich berührenden Elektronen und Protonen bestehen (Naturwissensch. **17**, 688 und 728, 1929).

ist. Die Wellenlänge λ ist offenbar gleich dem Durchmesser der kreisförmigen Grundflächen unseres Zylinders. Was die Dimensionen des Zylinders anbetrifft, so mache ich die einfachsten Voraussetzungen. Wenn die beiden sich berührenden „Bausteine“ nicht deformiert wären, müßte die gegenseitige Entfernung ihrer Zentren gleich dem Durchmesser eines „Bausteins“ sein. Ich nehme nun an, daß auch bei der Entstehung des Zylinders die Zentren der beiden Grundflächen sich in derselben Entfernung voneinander befinden. Weiter nehme ich an, daß jede Grundfläche des Zylinders der ursprünglichen Oberfläche des (kugelförmigen) „Bausteins“ gleich ist, was zutrifft, wenn der Durchmesser der kreisförmigen Grundfläche doppelt so groß ist als der Durchmesser des ursprünglichen „Bausteins“. (Unter solchen Voraussetzungen ist die Dichte der Kraftlinien im Zylinder gleich der Kraftliniendichte an der Oberfläche des „Bausteins“ vor seiner Deformation.) Es ist leicht zu ersehen, daß nach diesen Annahmen die Achse des Zylinders doppelt so klein sein muß als der Durchmesser der Grundfläche. Bezeichnen wir letzteren durch λ, so ist die Länge der Achse gleich $\lambda/2$. Das Volumen des Zylinders ist dann gleich $\pi\lambda^3/8$.

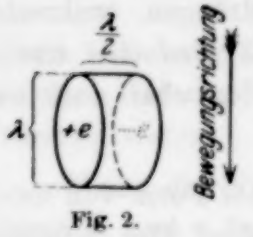


Fig. 2.

Ich will hier noch auf eine Schwierigkeit aufmerksam machen, die sich aus unserer Hypothese ergibt. Die beiden Grundflächen des Zylinders sind entgegengesetzt geladen, müssen also einander anziehen. Man könnte erwarten, daß die beiden Grundflächen dieser Anziehungskraft nachgeben und folglich der ganze Zylinder in sich zusammenfalle. Wodurch wird aber dies verhindert? — Als Antwort weise ich auf das Verhalten der Elektronen und Protonen hin. Die Teile eines Elektrons stoßen doch einander ab, und trotzdem „explodiert“ das Elektron nicht, wie man es erwarten könnte. Ich vermute, daß dieselbe Ursache, welche die „Explosion“ eines Elektrons verhindert, auch das In-sich-Zusammenfallen unseres Zylinders verhindern wird.

Unser Zylinder stellt eine kurze „Kraftröhre“ dar, deren elektrische Feldstärke wir durch F bezeichnen wollen. Dann ist die im Kubikzentimeter enthaltene Energiemenge bekanntlich gleich $\frac{F^2}{8\pi}$. Das Volumen unseres Zylinders ist gleich $\frac{\pi\lambda^3}{8}$, also beträgt sein Energieinhalt

$$E_r = \frac{F^2}{8\pi} \cdot \frac{\pi\lambda^3}{8} = \frac{F^2\lambda^3}{64} \text{ Erg.} \qquad (22)$$

E_r bedeutet natürlich nur die „Ruheenergie" des Zylinders. Die Flächenladung jeder „Grundfläche" ist absolut genommen gleich e; die Flächendichte beträgt also

$$\sigma = \frac{e}{\left(\frac{\pi \lambda^2}{4}\right)} = \frac{4e}{\pi \lambda^2}.$$

Dann ist die Feldstärke im Zylinder

$$F = 4\pi\sigma = 4\pi \cdot \frac{4e}{\pi \lambda^2} = \frac{16e}{\lambda^2}. \tag{23}$$

Aus (22) und (23) ergibt sich für die Ruheenergie des Zylinders

$$E_r = F^2 \cdot \frac{\lambda^3}{64} = \left(\frac{16e}{\lambda^2}\right)^2 \cdot \frac{\lambda^3}{64} = \frac{4e^2}{\lambda}. \tag{24}$$

Bezeichnen wir durch p den minimalen (isotropen) Druck, welcher gerade noch imstande ist, eine unendlich kleine Volumenverminderung $-d\left(\frac{\pi \lambda^3}{8}\right)$ unseres Zylinders hervorzurufen. Die Arbeitsleistung eines isotropen Druckes ist bekanntlich gleich dem Produkt aus dem Druck und der (absolut genommenen) Volumenverminderung, also in unserem Falle gleich

$$p \cdot d\left(\frac{\pi \lambda^3}{8}\right) = p \cdot \frac{3\pi \lambda^2 d\lambda}{8} \text{ Erg.}$$

Dadurch, daß λ sich in $\lambda - d\lambda$ verwandelt, muß nach (24) die Ruheenergie des Zylinders um

$$\frac{4e^2}{\lambda - d\lambda} - \frac{4e^2}{\lambda} = \frac{4e^2 d\lambda}{\lambda^2} \text{ Erg}$$

zunehmen. Da die Arbeitsleistung des Druckes gleich dieser Energiezunahme sein muß, können wir schreiben

$$p \cdot \frac{3\pi \lambda^2 d\lambda}{8} = \frac{4e^2 d\lambda}{\lambda^2},$$

oder

$$p = \frac{32e^2}{3\pi \lambda^4}. \tag{25}$$

Sollte sich der Druck vergrößern, so wird sich unser Zylinder so weit komprimieren (also λ sich so weit vermindern), bis die Gleichung (25) wiederhergestellt ist. Machen wir die etwas gewagte Annahme, daß der Druck der Hohlraumstrahlung gegen die Flächeneinheit der Oberfläche

jedes (zylindrischen) Lichtquants gleich dem Drucke gegen die Flächeneinheit der Gefäßwand ist, so können wir $\frac{1}{3} a T^4$ statt p in (25) einführen, und dies ergibt

$$\frac{1}{3} a T^4 = \frac{32 e^2}{3 \pi \lambda^4},$$

oder

$$\lambda T = \sqrt[4]{\frac{32 e^2}{\pi a}}. \tag{26}$$

Setzt man hier $e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ und $a = 7{,}72 \cdot 10^{-15}$, so erhält man

$$\lambda T = 0{,}132. \tag{27}$$

Die analoge Gleichung der Hohlraumstrahlung (8) weist eine mehr als doppelt so große Konstante auf (0,288 statt 0,132). Man darf aber nicht vergessen, daß wir bei unseren Berechnungen einige bedenkliche Vereinfachungen zu machen gezwungen waren. Unter anderem haben wir die stillschweigende Annahme gemacht, daß bei einer bestimmten Temperatur alle unsere „Zylinder" untereinander gleich sind. Eine solche Annahme kann natürlich nur als eine ganz rohe Annäherung betrachtet werden. (Trotzdem wollen wir diese Annahme auch weiter beibehalten, da sie die Rechnungen sehr vereinfacht.)

Die Masse des sich bewegenden Lichtquants wollen wir durch M_b bezeichnen und die entsprechende Energie durch E_b. Bekanntlich ist

$$E_b = h \nu = \frac{h c}{\lambda} \tag{28}$$

und

$$M_b = \frac{E_b}{c^2} = \frac{h}{c \lambda}. \tag{29}$$

Die Ruheenergie des Lichtquants bezeichnen wir durch E_r und die entsprechende Ruhemasse durch M_r. Nach (24) ist $E_r = \frac{4 e^2}{\lambda}$, also

$$M_r = \frac{E_r}{c^2} = \frac{4 e^2}{c^2 \lambda}. \tag{30}$$

Die Division von (29) durch (30) ergibt

$$\frac{M_b}{M_r} = \frac{h c}{4 e^2}. \tag{31}$$

Nach der neuen Theorie von Eddington* ist

$$\frac{c h}{2 \pi e^2} = 136.$$

* A. S. Eddington, Proc. Roy. Soc. (A) **122**, 358, 1929. Diese neue Eddingtonsche Theorie ist bereits mehrfach diskutiert worden (Raymond T. Birge, Nature **123**, 318, 1929; Erik Bäcklin, ebenda S. 409; J. H. J. Poole, ebenda S. 530).

Dies in (31) eingeführt, ergibt die sehr einfache Formel

$$\frac{M_b}{M_r} = 68\,\pi. \tag{32}$$

Wir sehen also, daß bei jeder Temperatur der Hohlraumstrahlung die Masse eines bewegten Lichtquants genau $68\,\pi$-mal größer ist als seine Ruhemasse (wenn nur die Eddingtonsche Gleichung streng richtig ist). Statt einer konstanten Ruhemasse von der Größenordnung 10^{-50} g, wie sie von L. de Broglie angenommen wird*, haben wir eine veränderliche „effektive" Ruhemasse der Lichtquanten. Man darf aber nicht vergessen, daß das eben Gesagte sich nur auf die Lichtquanten der Hohlraumstrahlung bezieht. Im allgemeinen Falle kann $\frac{M_b}{M_r}$ von $68\,\pi$ auch abweichen (z. B. bei dem Dopplereffekt, wo einem und demselben M_r verschiedene Werte von M_b entsprechen können).

Die Annahme einer veränderlichen „effektiven" Ruhemasse gestattet uns, folgende Schwierigkeit der Theorie von L. de Broglie zu umgehen. Aus der Formel $h\nu = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}$ erhält man $\beta = \frac{v}{c} = \sqrt{1 - \frac{m_0^2 c^4}{h^2 \nu^2}}$, wo m_0 nach L. de Broglie von der Größenordnung 10^{-50} g sein soll. Ich habe schon früher darauf hingewiesen, daß wir in diesem Falle bei genügend kleinem ν für die Geschwindigkeit der Lichtquanten $v = 0$ erhalten müßten**.

In seiner Erwiderung spricht L. de Broglie die Vermutung aus, daß isolierte Lichtquanten nur in dem Falle von hohen Frequenzen auftreten. Bei mittleren oder bei niedrigen Frequenzen haben wir „a sort of aggregation of light quanta"*** vor uns. Diesen Gedanken hat L. de Broglie in einem späteren Artikel eingehender entwickelt****. Eine solche Annahme wird aber durch unsere Theorie entbehrlich, wie wir es gleich sehen werden. Aus der Gleichung

$$M_b = \frac{M_r}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

folgt

$$\beta = \sqrt{1 - \left(\frac{M_r}{M_b}\right)^2},$$

---

* Louis de Broglie, Phil. Mag. (6) **47**, 447, 1924.
** W. Anderson, Phil. Mag. (6) **47**, 873, 1924.
*** L. de Broglie, Nature **114**, 52, 1924.
**** Derselbe, Ann. de phys. (10) **3**, 122 ff., 1925.

und im Hinblick auf (32):

$$\beta = \sqrt{1 - \left(\frac{1}{68\pi}\right)^2}. \tag{33}$$

Annähernd kann man schreiben

$$\beta = 1 - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{68\pi}\right)^2 = 1 - \frac{1}{9248\pi^2},$$

oder

$$v = c\left(1 - \frac{1}{9248\pi^2}\right) = c\,(1 - 1{,}1 \,.\, 10^{-5}). \tag{34}$$

Wir sehen also, daß die lineare Lichtquantengeschwindigkeit von der Temperatur der Hohlraumstrahlung (und also auch von der Frequenz der Lichtquanten) nicht abhängt und für alle Lichtquanten annähernd um 3 km . sec^{-1} kleiner ist als die Grenzgeschwindigkeit c.

Aus (32) und (28) erhalten wir

$$68\pi = \frac{M_b}{M_r} = \frac{M_b c^2}{M_r c^2} = \frac{E_b}{E_r} = \frac{h\nu}{E_r}. \tag{35}$$

Die Energie eines bewegten Lichtquants ist also 68π-mal größer als seine Ruheenergie. Letztere stellt nichts anderes dar, als die elektrische Energie unserer zylindrischen Kraftröhre und ist nach (24) gleich $\frac{4e^2}{\lambda}$. Erstere hingegen ist nach (28) gleich hc/λ. Stößt nun unser zylindrisches Lichtquant gegen eine zu seiner Bewegungsrichtung senkrechte und unbewegliche Fläche, so wird der ursprünglich kreisförmige Zylinder während der kurzen Stoßzeit zu einem elliptischen deformiert. Wir wollen dabei annehmen, daß die Verkürzungen der Linien nur in der Bewegungsrichtung stattfinden*. Die Achse des Zylinders bleibt also unverändert (nämlich gleich $\lambda/2$). Die beiden ursprünglich kreisförmigen Grundflächen (vom Durchmesser λ) hingegen verwandeln sich in Ellipsen. Die kleine Achse einer solchen Ellipse liegt in der Bewegungsrichtung des Lichtquants und mag im Moment der maximalen Deformation gleich $\gamma\lambda$ sein, wo natürlich $\gamma < 1$ ist. Die große Achse der Ellipse hingegen liegt senkrecht zur Bewegungsrichtung und bleibt also immer gleich λ. Die Ladungen der beiden Grundflächen bleiben natürlich unverändert (nämlich gleich $+e$ und $-e$). Bezeichnen wir jede Grundfläche des Zylinders im Moment der maximalen Deformation (also im

* Es ist möglich, daß diese einfache Annahme nicht streng richtig ist, sie ist aber bei den folgenden Rechnungen sehr bequem.

Moment, wo die translatorische Bewegung des Lichtquants gestoppt ist) durch S_1, so haben wir

$$S_1 = \frac{\pi \lambda^2 \gamma}{4}.$$

Die elektrische Flächendichte der beiden Grundflächen ist (absolut genommen) gleich

$$\sigma_1 = \frac{e}{S_1} = \frac{4e}{\pi \lambda^2 \gamma}.$$

Die Feldstärke im deformierten Lichtquant beträgt

$$F_1 = 4\pi\sigma_1 = \frac{16e}{\lambda^2 \gamma}. \tag{36}$$

Die in einem Kubikzentimeter befindliche elektrische Energie ist dann gleich

$$\frac{F_1^2}{8\pi} = \frac{32e^2}{\pi \lambda^4 \gamma}.$$

Da das Volumen unseres deformierten Zylinders gleich

$$\frac{\lambda S_1}{2} = \frac{\pi \lambda^3 \gamma}{8}$$

ist, so beträgt die in ihm enthaltene Energiemenge

$$\frac{32e^2}{\pi \lambda^4 \gamma^2} \cdot \frac{\pi \lambda^3 \gamma}{8} = \frac{4e^2}{\lambda \gamma}.$$

Die Energie eines sich frei bewegenden Lichtquants ist in der Hauptsache kinetischer Natur. Im Moment der maximalen Deformation geht jedoch die gesamte Energie $h\nu$ des Lichtquants in potentielle Form über: sie verwandelt sich nämlich in die elektrische Feldenergie $\frac{4e^2}{\lambda\gamma}$. Wir haben also im Hinblick auf (28)

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{4e^2}{\lambda \gamma} \tag{37}$$

oder

$$\gamma = \frac{4e^2}{hc}. \tag{38}$$

Da nach Eddington $\frac{hc}{2\pi e^2} = 136$ ist (s. oben), so erhält man aus (38)

$$\gamma = \frac{1}{68\pi}. \tag{39}$$

Weiter erhält man aus (39), (36) und (23)

$$\frac{F_1}{F} = 68\pi. \tag{40}$$

Dies bedeutet, daß im Moment der maximalen Kompression die elektrische Feldstärke des gestoppten Lichtquants $68\,\pi$-mal größer ist als während seiner freien Bewegung. Es ist klar, daß eine merkliche photoelektrische Wirkung nur während der kurzen Zeitspanne möglich ist, wo das Lichtquant in seiner Bewegung gehemmt und genügend deformiert ist. Befindet sich während dieser kurzen Zeitspanne im Bereich des Lichtquants ein Elektron und ein positives Atomion, so müssen beide längs der Achse des Lichtquants, aber in entgegengesetzten Richtungen beschleunigt werden. Natürlich wird dabei das Elektron infolge seiner viel kleineren Masse eine viel größere kinetische Energie erhalten. Unter günstigen Umständen wird letztere nur wenig kleiner sein als die gesamte elektrische Energie des gestoppten Lichtquants, die nach (37) gleich $h\nu$ ist. Für die Richtung der Photoelektronen ist offenbar die Richtung des elektrischen Vektors der Lichtquanten maßgebend. Dies stimmt überein mit den Beobachtungen von F. W. Bubb. Letzterer hat die Wege der Photoelektronen photographiert, welche durch polarisierte Röntgenstrahlen ausgelöst wurden. „Such photographs bring out the fact that most of the photo-electrons are ejected nearly parallel to the electric force of the radiation. Variations in the direction of ejection on all sides of the electric force may be accounted for by the initial momentum of the electron in its atomic orbit" *.

Nach unserer Theorie ist ein Lichtquant als eine kurze zylindrische Kraftröhre zu betrachten, deren Achse (von der Länge $\lambda/2$) sich immer senkrecht zur Bewegungsrichtung einstellt. Die beiden Grundflächen einer solchen zylindrischen Kraftröhre tragen die Ladungen $+e$ und $-e$. Das elektrische Moment eines Lichtquants ist dann gleich

$$\mu = \frac{\lambda e}{2}. \tag{41}$$

Nun ist offenbar

$$\lambda e = \frac{16\gamma\lambda^2 e^2}{16\gamma\lambda e} = \frac{4\,.\,4e^2}{\lambda\gamma} : \frac{16e}{\lambda^2\gamma},$$

oder im Hinblick auf (37) und (36)

$$\lambda e = \frac{4h\nu}{F_1}.$$

Dieser Wert, in (41) eingeführt, ergibt

$$\mu = \frac{2h\nu}{F_1}. \tag{42}$$

* Frank W. Bubb, Nature **113**, 237, 1924; vgl. auch Phys. Rev. (2) **23**, 137, 1924; Nature **112**, 363, 1923.

Die Formel (42) hat Ähnlichkeit mit einer von F. J. v. Wiśniewski aufgestellten Formel, doch geht in letztere der Faktor 2 nicht ein*.

Wir haben bis jetzt angenommen, daß die isolierten „Bausteine" rein elektrostatischer Natur sind. Ob dies streng richtig ist, mag dahingestellt bleiben. Vielleicht besitzen die isolierten „Bausteine" einen Rotationsmagnetismus, der dem Magnetismus der rotierenden Elektronen analog wäre. Dies würde aber unsere Berechnungen sehr komplizieren. Übrigens scheint es noch gar nicht sicher zu sein, daß der Elektronenmagnetismus durch die Rotation des Elektrons hervorgerufen wird. Vor kurzem haben sich darüber Iwanenko und Landau so geäußert: „Es scheint daher, daß das magnetische Moment des Elektrons nichts mit einer Rotation zu tun hat, sondern eine Erscheinung darstellt, welche ihren Ursprung viel tiefer im Wesen der Dinge findet" **.

---

* Felix Joachim v. Wiśniewski, ZS. f. Phys **51**, 447, 1928.
** D. Iwanenko und L. Landau, ebenda **48**, 341, 1928.

Die thermodynamische Berechnung der Kompressibilität des Wassers.

Von **Witold Jazyna** (Jacyno) in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. September 1929.)

Auf Grund der beiden Hauptsätze der Thermodynamik und Versuchen von Thomson über die Eisschmelzpunktserniedrigung wird der mittlere (im Intervall von 1 bis 129 Atm. und von 272 bis 273° abs.) Kompressibilitätskoeffizient des Wassers in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten von Bridgman, Richards, Stull u. a. zu $-48 \cdot 10^{-6}$ berechnet.

Obwohl die experimentelle Bestimmung des Kompressibilitätskoeffizienten des Wassers bei verschiedenen Druckdifferenzen durchgeführt wurde, ist es in einigen Fällen doch wichtig, diese Größe mit den thermodynamischen in Zusammenhang zu bringen. Zu dem Zweck betrachten wir den Kreisprozeß 1–2–3–4–1 (Fig. 1), in welchem die Elemente: $\overline{1-2}$ den isotherm-isobarischen Schmelzprozeß bei 273° abs., $\overline{2-3}$ die Strecke der Grenzlinie zwischen den Phasengebieten Wasser und Eis + Wasser, $\overline{3-4}$ den Erstarrungsprozeß bei 272° abs. und $\overline{4-1}$ die Strecke der Grenzlinie zwischen Eis und Wasser + Eis darstellen.

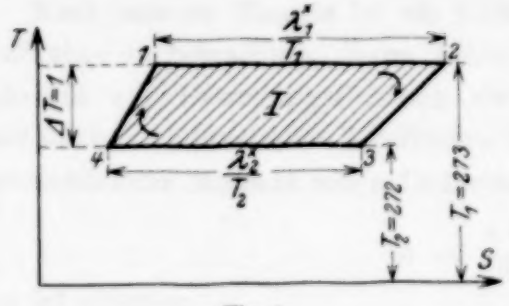


Fig. 1.

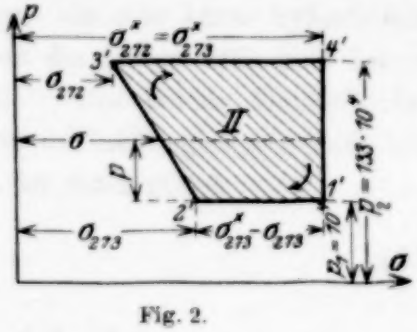


Fig. 2.

Wir können den thermodynamischen Wärmeaufwand bei diesem Kreisprozeß ($Q_{1-2-3-4-1}$), der durch die Viereckfläche 1–2–3–4 im ST-Diagramm gemessen wird, in folgender Weise ausdrücken:

$$Q_{1-2-3-4-1} = \int_{T_2}^{T_1} \frac{\lambda^*}{T}\, dT = \frac{\lambda^*_m}{T_m}(T_1 - T_2), \qquad (1)$$

wobei mit λ^*_m ein Mittelwert der Schmelzwärme des Eises beim Temperaturmittelwert T_m ($272 < T_m < 273$) bezeichnet ist. Superponiert man noch

den betrachteten Kreisprozeß in dem vp-Diagramm, so erhält man das Viereck 1′–2′–3′–4′ (Fig. 2), dessen Fläche

$$Fl\,(1'\text{–}2'\text{–}3'\text{–}4'\text{–}1') = \int_{p_1}^{p_2}\left[\sigma^*_{273} - \sigma_{273} - \int_0^p \left(\frac{\partial\sigma}{\partial p}\right) dp\right] dp$$

$$= \int_{p_1}^{p_2} [\sigma^*_{273} - \sigma_{273} - \int_0^{p\,(\mathrm{Atm.})} \beta\,\sigma\, dp]\, dp \qquad (2)$$

ist; falls wir von der Kompressibilität des Eises† und dem Ausdehnungskoeffizienten des Wassers bei 0° C absehen, ergibt sich mit großer Annäherung:

$$Fl\,(1'\text{–}2'\text{–}3'\text{–}4'\text{–}1') = (p_2 - p_1)\,[(\sigma^*_{273} - \sigma_{273}) - \theta\,\beta_m\,(p_2 - p_1)_{\mathrm{Atm.}}\,\sigma_{273}], \quad (2')$$

wobei $0 < \theta < 1$ (praktisch $\theta \simeq \frac{1}{2}$) ist und

$$\beta = \frac{1}{\sigma}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial p}\right) \quad \text{bzw.} \quad \beta_m = \frac{1}{\sigma_{273}}\,\frac{\sigma_{p_2} - \sigma_{p_1}}{p_2 - p_1}$$

den wahren bzw. mittleren Kompressibilitätskoeffizienten des Wassers bedeuten.

Die Flächen I und II sind äquivalent, also folgt aus den Gleichungen (1), (2) und (2′):

$$\frac{\lambda^*_m}{T_m}(T_1 - T_2) = A\,(p_2 - p_1)\,[\sigma^*_{273} - \sigma_{273} - \tfrac{1}{2}\,\beta_m\,(p_2 - p_1)_{\mathrm{Atm.}}\,\sigma_{273}] \qquad (3)$$

und bzw.

$$\int_{T_2}^{T_1} \frac{\lambda^*}{T}\, dT = A \int_{p_1}^{p_2}\left[\sigma^*_{273} - \sigma_{273} - \int_0^p \beta\sigma\, dp\right] dp\,, \qquad (3')$$

oder, durch zweimalige Differenziation der letzten Gleichung auf beiden Seiten nach p:

$$\frac{\partial^2}{\partial p^2}\int_{T_2}^{T_1} \frac{\lambda^*}{A\,T}\, dT = \frac{\partial}{\partial p}\left[\sigma^*_{273} - \sigma_{273} - \int_0^p \beta\sigma\, dp\right]$$

und daraus nach Fortlassen einfacher Umbildungen der wahre Kompressibilitätskoeffizient

$$\beta = \frac{1}{\sigma}\,\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\lambda^*}{A\,T}\,\frac{dT}{dp}\right). \qquad (4)$$

† Die thermische Ausdehnung des Eises hat in dem betrachteten Fall auch keinen merklichen Einfluß.

Der mittlere Kompressibilitätskoeffizient ergibt sich aus der Gleichung (3), nämlich:

$$\beta_m = -\frac{2}{\sigma_{273}\,(p_2 - p_1)_{\text{Atm.}}}\left[\frac{\lambda^*_m}{A\,T_m}\,\frac{(T_1 - T_2)}{(p_2 - p_1)} - (\sigma^*_{273} - \sigma_{273})\right]. \quad (5)$$

Mit den üblichen Daten ($\sigma_{273} = 0{,}001\,000$, $\sigma^*_{273} = 0{,}001\,091$, $\lambda^*_{273} = 79{,}6$, $\lambda^*_{272} = 78{,}9$, $A = 1/427$) und mit Rücksicht auf das relativ geringe Temperaturintervall, wobei man

$$\frac{\lambda^*_m}{T_m} = \frac{1}{2}\left(\frac{\lambda^*_{272}}{272} + \frac{\lambda^*_{273}}{273}\right)$$

setzen kann, berechnen wir aus (5) den mittleren Kompressibilitätskoeffizienten etwa zu

$$\beta = -48 \cdot 10^{-6},$$

was mit den Versuchen von Bridgman, Richards, Stull u. a. in voller Übereinstimmung ist.

Leningrad, Technologisches Institut, September 1929.

Über die Gültigkeit des Einsteinschen Äquivalentgesetzes bei sensibilisierten und nichtsensibilisierten Platten.

Bemerkungen zu einer Arbeit von H. H. Schmidt und F. Pretschner*.

Von **J. Eggert** in Leipzig und **W. Noddack** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 17. Oktober 1929.)

Die Herren Schmidt und Pretschner übersehen bei ihrer Bestätigung unseres Befundes**, daß die Menge des von der Gelatine festgehaltenen Silberthiosulfates wesentlich von der verwendeten Gelatineart abhängt. Bei unseren früheren Versuchen war diese Silbermenge so gering, daß wir sie vernachlässigt haben. Neuere Belichtungsversuche, über die wir gelegentlich berichten werden, zeigen, daß auch bei Gelatinen, die jenen Effekt in erhöhtem Maße zeigen, die Quantenausbeute φ nahe an 1 gelegen ist (bei Berücksichtigung des Schleppsilbers). Im übrigen tritt die Frage nach dem φ-Wert der einen oder anderen Halogensilber-Gelatineschicht im Sinne unserer Versuche*** vor dem Gesamtbild mehr und mehr zurück, das man von der Photolyse des Silberbromids unter allgemeinerer Betrachtungsweise erhält, und das der Hauptsache nach von den Sekundärvorgängen abhängt, die sich an die Lichtabsorption anschließen. Trockenes Silberbromid ergibt $\varphi = 0{,}01$ und beliebig weniger, je nachdem für das abgespaltene Halogenatom Möglichkeit für Entweichen oder Bindung besteht. Feuchtes Silberbromid liefert $\varphi = 0{,}1$, wie Kieser**** am entstehenden Silber, Mutter† am gebildeten Brom gezeigt haben; feuchtes Silberchlorid verhält sich bei der Belichtung anders, wie Fajans und Feldmann an der Menge entstehender Chloratome zeigen konnten ($\varphi = 0{,}85$)††. Feuchtes Silberbromid bei Gegenwart von NO_2', $Ag^{\cdot}$ usw. läßt Werte bis zu $\varphi = 1{,}3$ beobachten, da hier zum Teil außerdem Sensibilisation vorliegt. Bindemittelhaltiges Silberbromid endlich verhält sich ähnlich ($\varphi \sim 1$), wie außer am entstehenden Silber auch durch Titration des gebildeten Broms gezeigt werden konnte (Dieterle†††).

---

* ZS. f. Phys. **58**, 139, 1929.
** ZS. f. Elektrochem. **34**, 610, 1928.
*** Proc. 7. Intern. Congr. of Photography, S. 34. Cambridge, W. Heffer & Sons, Ltd.
**** ZS. f. wiss. Photogr. **26**, 1, 1928.
† Ebenda **26**, 193, 1928.
†† Naturw. **16**, 530, 1928.
††† Vgl. ***, S. 39.

Auch an den Befunden von Lescynski, die neuerdings Tollert* bestätigte, ändert sich durch die Berücksichtigung des festgehaltenen Komplexsilbers nichts Wesentliches, da die durch das Licht gebildeten Silbermengen weit oberhalb jener Silberwerte liegen.

Was schließlich die von Schmidt und Pretschner bei Aufschluß der Schicht mit Salpetersäure gefundenen Silbermengen anlangt, so zeigen Arens und Jessien**, daß dieser an sich zutreffende Befund eine andere Deutung verlangt; keinesfalls sind der Schicht — auch aus anderen Gründen — Mengen freien metallischen Silbers von $0{,}5\,^0/_{00}$ der vorhandenen Silberbromidmenge zuzuschreiben.

* ZS. f. phys. Chem. (A) **140**, 355, 1928.
** Im Druck (ZS. f. wiss. Photogr.).

Berichtigung

zu der Arbeit „Metallreflexion III*“ von I. Ebeling.

Zeile 3 von oben ist vor der 2 das Zeichen $\backsim$ zu tilgen (nur hier!)

* ZS. f. Phys. **58**, 335, 1929.

Autorenregister.

Aharoni, J. und Scherrer, P. Die Suszeptibilität des NO-Gases bei verschiedenen Temperaturen. S. 749.

Anderson, Wilhelm. Über den Samazustand „erster Art“ und „zweiter Art“. S. 440.

— Die Beziehung zwischen dem Gasdruck und der translatorischen Energie der Gasmoleküle. S. 443.

— Über die Struktur der Lichtquanten. S. 841.

Atkinson, R. d'E. und Houtermans, F. G. Zur Quantenmechanik der α-Strahlung. S. 478.

Banow, A. W. Die Auslöschung der Fluoreszenz flüssiger Farbstofflösungen. S. 811.

Becker, Fr. und Tapia, N. Über abnormes Verhalten der atmosphärischen Extinktion. S. 742.

Becquerel, Jean. Einleitung in eine Theorie der magneto-optischen Erscheinungen in Kristallen. S. 205.

Bonino, G. B. und Brüll, L. Ramanspektrum und geometrische Isomerie. Über das Ramanspektrum der beiden Formen von Dichloräthylen. S. 194.

Born, Max. Zur Theorie des Kernzerfalls. S. 306.

Bronstein, M. Zum Strahlungsgleichgewichtsproblem von Milne. S. 696.

Brück, H. s. Schüler, H.

Brüll, L. s. Bonino, G. B.

Burgers, W. G. Über die Unterschiede in Raumgitterstörung und Textur zwischen Rand- und Kernzonen von gezogenem Wolfram-Ein- und -Vielkristalldraht. S. 11.

Butkow, K. Absorptionsspektren und Art der chemischen Bindung der Thallohalogenide im Dampfzustande. S. 232.

Cario, G. und Kaplan, J. Das sichtbare Nachleuchten des aktiven Stickstoffs. S. 769.

Ebeling, Ingo. Metallreflexion III. Optik der Alkalimetallablagerungen auf Glas (I. Mitteilung). S. 333. Berichtigung. S. 862.

Eggert, J. und Noddack, W. Über die Gültigkeit des Einsteinschen Äquivalentgesetzes bei sensibilisierten und nichtsensibilisierten Platten. Bemerkungen zu einer Arbeit von H. H. Schmidt und F. Pretschner. S. 861.

Ehrenfest, P. Bemerkungen über den Diamagnetismus von festem Wismut. S. 719.

Eropkin, D. J. Über die Strahlenbrechung an der Grenze von bewegten Medien. S. 268.

Finkelnburg, W. Ramaneffekt und Wasserstoffspektrum. S. 425.

Fokker, A. D. Ein invarianter Variationssatz für die Bewegung mehrerer elektrischer Massenteilchen. S. 386.

Forró, Magdalene. Über die Absorptionsspektra von sechs weiteren Alkalihalogenidphosphoren mit Tl-Zusatz. S. 613.

Frenkel, J. Über quantenmechanische Energieübertragung zwischen atomaren Systemen. S. 794.

Friesen, Sten v. Präzisionsmessungen in der K-Serie der Elemente Titan und Vanadium. S. 781.

Gallitelli, P. s. Seemann, H.

Gaviola, E. Zur Kritik und zum Verständnis der Quantentheorie. S. 651.

Ghosh, P. N., Mahanti, P. C. und Mukherjee, B. C. Über die Dielektrizitätskonstante und die Molekularstruktur von CS_2 und N_2O. S. 200.

Glagolewa-Arkadiewa, A. Messungen in dem Gebiete der ultrahertzschen und der Wärmewellen. S. 134.

Gnielinski, M. s. Waetzmann, E.

Guth, E. Notiz über den normalen quadratischen Zeemaneffekt. S. 368.

Heisig, H. s. Waetzmann, E.

Hengstenberg, J. Ein röntgenographischer Nachweis der elektrischen Polarisation eines Kristallgitters. S. 345.

Horowitz, G. Über eine mögliche Form des metallischen Stickstoffs. S. 710.
Houtermans, F. G. s. Atkinson, R. d'E.
Ittmann, G. P. s. Kramers, H. A.
Jazyna (Jacyno), Witold. Über die Anomalie des Wassers. II. S. 429.
— Die innere potentielle Energie und Ausdehnungskoeffizienten des Wassers. III. S. 436.
— Die thermodynamische Berechnung der Kompressibilität des Wassers. S. 858.
Kallmann, H. und Rosen, B. Ionisations- und Dissoziationsvorgänge in einfachen Gasen. S. 52.
Kantorowicz, O. s. Seemann, H.
Kaplan, J. s. Cario, G.
Kast, W. Zum Ramaneffekt im Röntgengebiet. Vorläufige Mitteilung. S. 519.
Kellström, Gunnar. Wellenlängenbestimmungen in der L-Reihe der Elemente 29 Cu bis 20 Ca mit Plangitterspektrograph. S. 511.
Kienle, H. und Siedentopf, H. Über die Durchlässigkeit von Keilen aus kathodenzerstäubtem Platin. S. 726.
Klein, O. Zur Frage der Quantelung des asymmetrischen Kreisels. S. 730.
Kramers, H. A. und Ittmann, G. P. Zur Quantelung des asymmetrischen Kreisels. II. S. 217.
Kudar, J. Über die Verweilzeit der Korpuskeln im Gebiet der „negativen kinetischen Energie". S. 48.
— Über den Zusammenstoß zwischen freien und gebundenen α-Teilchen. S. 129.
Landsberg, Gr. und Mandelstam, L. Lichtzerstreuung in Kristallen bei hoher Temperatur. S. 250.
— und Wulfsohn, K. Molekulare Lichtzerstreuung in festen Körpern. III. Intensität des von kristallinischem Quarz zerstreuten Lichtes. S. 95.
Lax, E. und Pirani, M. Die Bestimmung der Geschwindigkeit der Gasströmung in gasgefüllten Glühlampen. S. 7.
Leipunsky, A. und Strauff, E. Stöße zweiter Art zwischen Elektronen und angeregten Molekülen. S. 104.
Mahanti, P. C. s. Ghosh, P. N.
Mandelstam, L. s. Landsberg, Gr.
Mayer, Herbert. Über die Gültigkeitsgrenzen des Kosinusgesetzes der Molekularstrahlung. (Zweite Mitteilung.) S. 373.
Meissner, W. Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. V. Supraleitfähigkeit von Kupfersulfid. S. 570.
Mukherjee, B. C. s. Ghosh, P. N.
Niessen, K. F. Ein Gas in gekreuzten Feldern nach der Quantenmechanik. S. 63.
Noddack, W. s. Eggert, J.
Novobatzky, Karl. Schema einer Feldtheorie. S. 556.
Oldenberg, O. Zwei Verfahren zur empfindlichsten Untersuchung photographischer Aufnahmen. S. 722.
Peierls, R. Über die Existenz stationärer Zustände. S. 59.
Perrier, Albert. Zur Temperaturabhängigkeit der Piezoelektrizität. S. 805.
Picht, Johannes. Beiträge zur Wellenoptik von Strahlenbündeln endlicher Öffnung und zur Optik bewegter Körper. S. 667.
Pirani, M. s. Lax, E.
Placzek, G. Zur Theorie des Ramaneffekts. S. 585.
Pokrowski, G. I. Wo soll die Masse der potentiellen Energie eines Elementarteilchens lokalisiert werden? Eine Bemerkung zur Arbeit von Wilhelm Anderson über die Kontraktionsenergie der Sterne. S. 700.
— Über das Wahrscheinlichkeitsgesetz bei dem Zerfall radioaktiver Stoffe sehr kleiner Konzentration. (Vorläufige Mitteilung.) S. 706.
Pretschner, Fr. s. Schmidt, H. H.
Pringsheim, Peter und Yost, M. Über den Ramaneffekt einiger wässeriger Lösungen. S. 1.
Prokofjew, W. K. Berechnung der Zahlen der Dispersionszentren des Natriums. S. 255.
Rao, A. S. Über das zweite Funkenspektrum des Selens. S. 251.
Raschevsky, N. v. Über einige besondere Fälle von Hysterese-Erscheinungen in physikalisch-chemischen Systemen und über deren mögliche

Beziehung zu einigen biologischen Problemen. S. 523.
Rawlins, F. I. G. Bemerkung über zwei Theoreme bei der Gasentartung. S. 830.
Reichenbächer, Ernst. Eine wellenmechanische Zweikomponententheorie. S. 402.
Rosen, B. s. Kallmann, H.
Rosenfeld, L. Über die longitudinalen Eigenlösungen der Heisenberg-Paulischen elektromagnetischen Gleichungen. S. 540.
Rumer, Georg. Form und Substanz. S. 273.
Rump, W. s. Warburg, E.
Rupp, E. Über selektive Absorption und Reflexion langsamer Elektronen an Metallen. S. 145.
— Raum- und Flächengitterinterferenzen an Glimmer mit Elektronen. S. 766.
Scherrer, P. s. Aharoni, J.
Schmidt, B. Über die Bestimmung der Orientierung von Kristallen mittels Lauediagramm und stereographischer Projektion. S 577.
—, H. H. und Pretschner, Fr. Über die Gültigkeit des Einsteinschen Äquivalentgesetzes bei sensibilisierten und nichtsensibilisierten Trockenplatten. S. 139.
Schocken, Klaus. Über die Schwächungskoeffizienten einiger Gase für kurzwellige Röntgenstrahlen. S. 39.
Schön, M. Über Totalreflexion langwelliger Röntgenstrahlung. S. 165.
Schreiber, H. Quantitative chemische Analyse mittels des Röntgenemissionsspektrums. S. 619.
Schüler, H. und Brück, H. Über Hyperfeinstrukturen und Kernmomente. S. 735.
Seemann, H., Gallitelli, P. und Kantorowicz, O. Vermeidung von Verunreinigungen der Antikathode in zerlegbaren Elektronenröntgenröhren während des Betriebes. S. 823.
Siedentopf, H. s. Kienle, H.
Sizoo, G. J. Berichtigung. S. 718.
Skobelzyn, D. Die spektrale Verteilung und die mittlere Wellenlänge der Ra-γ-Strahlen. S. 595.
Smekal, Adolf. Zum Temperaturgesetz der Ionenleitfähigkeit fester Bleihalogenide. S. 322.
Sommer, L. A. Zur Deutung des Absorptionsspektrums der Sonnenatmosphäre. S. 573.
Steinke, E. Wasserversenkmessungen der durchdringenden Hessschen Strahlung. S. 183.
Strauff, E. s. Leipunsky, A.
Tapia, N. s. Becker, Fr.
Tartakowsky, P. Lichtelektrische Untersuchungen an festen Dielektriken. S. 394.
Vegard, L. Die Struktur derjenigen Form von festem Stickstoff, die unterhalb 35,5° K stabil ist. S. 497.
Waetzmann, E., Gnielinski, M. und Heisig, H. Über Wollaston-Drähte und -Folien und ihre Verwendung als Widerstandsthermometer. S. 449.
Waller, I. Die Streuung kurzwelliger Strahlung durch Atome nach der Diracschen Strahlungstheorie. S. 75.
Warburg, E. und Rump, W. Über die Photolyse der Lösungen von Schwefelwasserstoff in Hexan und in Wasser und über die Photolyse von Lösungen im allgemeinen. S. 291.
Wawilow, S. I. Ein Nachtrag zum Aufsatz: Die neuen Eigenschaften der polarisierten Fluoreszenz von Flüssigkeiten. S. 447.
Wentzel, Gregor. Über den Rückstoß beim Comptoneffekt am Wasserstoffatom. S. 348.
Wulfsohn, K. s. Landsberg, Gr.
Wurm, K. Über die Rotationsstruktur der blaugrünen Lithiumbanden. S. 562.
Yost, M. s. Pringsheim, Peter.
Zahn, H. Zur Frage der großen Beweglichkeit des Wasserstoff- und Hydroxylions in wässeriger Lösung. S. 470.
Zaycoff, Raschco. Fehlerberichtigung zu meinen Abhandlungen. S. 143.
— Zur einheitlichen Feldtheorie. Ergänzende Mitteilung. S. 280.
— Fernparallelismus und Wellenmechanik. I. S. 833.